PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 17/18 — 1. Oktober 1941 — Redaktionsschluß für Nr. 19 am 30. September 1941 — 42. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

R. Schulze, Galvanomagnetische Untersuchungen über den elektrischen Leitungsmechanismus in Platin und Rhodium. Mit Tafel V. S. 297.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 45 min für August 1941. S. 307.

O. Schmidt, Beiträge zum aromatischen Problem II. Die Dichteverteilung und Nullpunktsenergie der B-Elektronen der Aromaten. S. 307.

F. Gabler und P. Sokob, Zur Messung von Phasendifferenzen mit dem Sénarmontschen Kompensator. S. 319.

Besprechungen. S. 323.

Nachrichten. S. 324.

Gesuche. S. 324.

ABHANDLUNGEN

Galvanomagnetische Untersuchungen über den elektrischen Leitungsmechanismus in Platin und Rhodium

Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Textur

Von Reinhart Schulze

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Mit Tafel V

1. Einleitung

Die Untersuchungen über den elektrischen Widerstand von Metalleinkristallen, wie sie in den letzten 5 Jahren in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt unter Zuhilfenahme tiefster Temperaturen und hoher magnetischer Transversalfelder unternommen worden sind, haben den Übergang von der universellen Theorie des freien isotropen Elektronengases zu einer Typenlehre des elektrischen Leitungsmechanismus notwendig gemacht. Die Messungen an Einkristallen haben nämlich gezeigt, daß der elektrische Widerstand selbst regulär kristallisierender Leiter kristallographische Anisotropien aufweist, wie sie in einem freien isotropen Elektronengas nicht auftreten können. Für den Nachweis dieser Anisotropie ist einerseits die Anwendung tiefster Temperaturen notwendig, um die Verwischung der Anisotropie durch die Wärmeschwingungen herabzusetzen, und andererseits ein starkes Magnetfeld, um die Symmetrie zu stören, die eine an sich vorhandene Anisotropie aus phänomenologischen Gründen der Beobachtung entzieht. Auf diese Weise konnte an fast sämtlichen regulären Metalleinkristallen [(1) bis (7), (9)] die Anisotropie der Bindung der Elektronen am Kristallgitter sowie die Anisotropie der Streuzeit der Elektronen an den Schwingungen der das Gitter bildenden Atome bestätigt werden. Schon damit war die Vorstellung eines freien isotropen Elektronengases hinfällig geworden.

Ferner zeigte sich die Unzulänglichkeit der Theorie besonders hinsichtlich der Abhängigkeit des Widerstandes von der Stärke eines Magnetfeldes; denn ein transversal zum Strom gerichtetes Magnetfeld erzeugt Widerstandszunahmen, die um Größenordnungen höher sind, als die Elektronengastheorie voraussagt, und die vor allem nicht in allen Fällen den von ihr verlangten Sättigungscharakter, sondern sogar unbegrenzt beschleunigten Anstieg mit wachsendem Feld zeigen. Sogar ein parallel zum Strom gerichtetes Magnetfeld, das nach dieser Theorie keinen Einfluß auf den Widerstand ausüben sollte, kann Widerstandszunahmen von der Größenordnung der Transversaleffekte erzeugen. Das Versagen der universellen Theorie in den erwähnten Fällen fordert eine Spezialisierung der Vorstellungen über den Leitungsmechanismus.

Nach allen bisherigen Meßergebnissen läßt sich aus der Änderung des elektrischen Widerstandes polykristalliner Metallproben im transversalen Magnetfeld entscheiden, ob die Anzahl der in den Metallatomen vorhandenen Valenzelektronen gerade oder ungerade ist, mit anderen Worten, ob das Metall eine gerade oder ungerade Ordnungszahl im periodischen System der Elemente besitzt. Wie schon erwähnt, sollte nach der Elektronengastheorie der Widerstand sämtlicher Metalle im wachsenden Transversalfeld nur bis zu einem, jedem Metall eigentümlichen Sättigungswert ansteigen. Dieser Forderung fügen sich jedoch nur die Metalle ungerader Ordnungszahl, während sich diejenigen mit gerader Ordnungszahl ganz abweichend hiervon verhalten, indem ihr Widerstand unbegrenzt

beschleunigt ansteigt, so daß die Leitfähigkeit dieser Metalle durch genügend hohe Felder beliebig weit vernichtet werden kann. Demnach kann man auf Grund ihres elektrischen Verhaltens im transversalen Magnetfeld zwei Gruppen von Metallen unterscheiden, und es liegt nahe, diesen Unterschied auf das Zustandekommen der elektrischen Leitfähigkeit zurückzuführen.

Das Wesen der elektrischen Leitfähigkeit beruht auf der Existenz „freier" Elektronen. Als solche werden die in unvollständig besetzten Leitfähigkeitsbändern befindlichen Elektronen angesehen. Da nach dem Pauli-Prinzip ein Leitfähigkeitsband durch zwei Elektronen mit antiparallelem Spin vollständig besetzt ist, so besitzen im allgemeinen nur die Elemente mit ungerader Ordnungszahl ein unvollständig besetztes Band und sind infolge des in diesem befindlichen „freien" Elektrons Leiter. Die Leitfähigkeit der Metalle gerader Ordnungszahl muß dagegen durch die Vorstellung eines besonderen Mechanismus erklärt werden. Da die Leitfähigkeitsbänder Energiebereiche darstellen, besteht die Möglichkeit, daß sie einander überlappen, wodurch in ein vorher leeres Band ein Bruchteil von Elektronen gelangt, der als „freie" Ladung die Leitfähigkeit hervorruft. Im Grunde ihres Wesens sind diese Metalle also Isolatoren und hinsichtlich des Zustandekommens der „freien" Elektronen von den echten Metallen zu unterscheiden. Diese Erklärung würde dem zweierlei Verhalten der Metalleitfähigkeit im Magnetfeld entsprechen, indem die Gruppe der echten Metalle auch in stärksten Feldern gute Leitfähigkeit behält, während die anderen durch genügend hohe Felder zu Isolatoren werden.

Diese allgemeine Erkenntnis braucht nicht ohne weiteres auch für Übergangsmetalle zu gelten, da deren Atombau abweichend von den übrigen Metallen unvollständig aufgefüllte innere Elektronenschalen enthält [vgl. hierzu z. B. (8)]. Die Untersuchung der Platinmetalle ist daher in diesem Zusammenhang besonders interessant und führt außerdem in die bisher noch unerschlossene achte Spalte des periodischen Systems, in der sowohl Metalle mit gerader als auch mit ungerader Ordnungszahl stehen. Wir können auf Grund dieses Unterschiedes erwarten, in dieser als einziger Spalte Metalle beider erwähnter Gruppen anzutreffen.

Für die Untersuchung wurde gezogenes polykristallines Platin und Rhodiummaterial verwendet, in der Annahme, daß dieses als quasiisotrop anzusehen sei und daher einen natürlichen Mittelwert des magnetischen Effektes über sämtliche Richtungen der Kristallachsen liefern werde. Bezüglich der Richtigkeit dieser Annahme tauchten jedoch während der Messungen besonders im Längsfeld Zweifel auf und an Hand von Röntgenstrukturaufnahmen konnte in den verwendeten Proben Textur nachgewiesen werden. Demnach sind Ergebnisse an polykristallinen Proben nur mit Vorbehalt als an quasiisotropem Material erhalten anzusehen. Da jedoch auch nach den bekannten Untersuchungen von Goens und Brüggemann völliges Fehlen von Textur noch kein Beweis dafür wäre, daß die mit dem Kristallgitter verknüpften Eigenschaften in polykristallinen Proben genau so wie bei quasiisotropem Material über alle Kristallrichtungen gemittelt werden, wurde darauf verzichtet, die Proben von Textur ganz zu befreien.

In einer weiteren Untersuchung wird an einer longitudinal zum Magnetfeld liegenden polykristallinen Platinprobe der Einfluß eines starken, parallel zum Strom gerichteten Magnetfeldes auf die Leitungselektronen gemessen, und schließlich noch einmal das Temperaturgesetz des elektrischen Widerstandes von *Pt* und *Rh* bei tiefsten Temperaturen experimentell verfolgt.

2. Versuchsaufbau

Für die Untersuchungen über die Änderung des elektrischen Widerstandes polykristalliner Proben aus *Pt* und *Rh* im transversalen und longitudinalen Magnetfeld stand mir die im Kältelaboratorium der PTR. von Justi, Scheffers und Kramer für ähnliche Messungen verwendete Apparatur zur Verfügung (1), (2), (6). Die Messungen wurden, wie zuletzt für *In* (6) beschrieben, mit dem fünfdekadigen Diesselhorstschen Kompensator und Siemens-Supergalvanometer (1) ausgeführt. Die Magnetfelder erzeugte der große Boas-Magnet, der mit gläsernen Vakuummantelgefäßen im 6 mm weiten Spalt bei 7 kW Belastung 40100 Gauß liefert. Die Ausmessung der Felder geschah fluxometrisch mit einer geeichten Probespule.

3. Platin

An Platinproben standen zwei polykristalline Drähte mit kreisförmigem Querschnitt zur Verfügung:

	Pt 5 (polykr.) mm	*Pt* 6 (polykr.) mm	*Pt* 6a mm
Länge	55	55	5
Durchmesser	1,0	1,0	1,0
Abstand der Stromdrähte	55	55	5
Abstand der Potentialdrähte	49	51	3,5

Die Proben wurden von der Firma Heraeus, Hanau, mit dem Vermerk „spektroskopisch rein" geliefert. Durch Abtrennen eines 5 mm langen Stückes vom Material der Probe *Pt* 6 entstand Probe *Pt* 6a, die zur Messung des longitudinalen magnetischen Effekts der Widerstandszunahme diente. Von der Verwendung einkristalliner Proben wurde abgesehen, da nicht der Nachweis von Anisotropie, sondern die Feldabhängigkeit der azimutal gemittelten Widerstandszunahme im Hinblick auf die Art des Leitungsmechanismus im Vordergrund des Interesses stand. Nach einer Untersuchung von Justi und Scheffers an Blei (4) kann bei Einkristallen die Feldabhängigkeit der Widerstandszunahme je nach Orientierung des Kristalls zum Meßstrom und Magnetfeld beschleunigtes Anwachsen oder sogar Sättigung zeigen. Die Herleitung des typischen Verhaltens kann in solchem Fall nur durch Mittelung über alle Azimute und daher ungleich schwieriger und unsicherer, als aus der Messung polykristalliner Proben geschehen[1]). Vor den Messungen wurden sämtliche Proben bei 750° C $^3/_4$ Stunden lang getempert [vgl. (11)], um mechanische Verfestigung des Materials zu beseitigen. Nach dem Anlöten von Strom- (0,3 mm Durchmesser) und Spannungsdrähten (0,15 mm Durchmesser) kamen die für den Transversaleffekt benutzten Proben in den 2 mm weiten Ansatz eines Vakuummantelgefäßes von der bei Justi und Scheffers (2) beschriebenen Art. Die für die Messung des Longitudinaleffekts ausersehene Probe *Pt* 6a wurde in horizontaler Lage in den zwischen den Polschuhen vertikal stehenden Ansatz eines Dewargefäßes eingesetzt, so daß bei einer Drehung des Magneten horizontal um die Probe herum sowohl Longitudinal- als auch Transversaleffekt gemessen werden konnte. Der Abstand der Potentialdrähte betrug hier nur 3,5 mm und der Widerstand auf dieser Strecke bei 273° abs $4{,}5 \cdot 10^{-4}\,\Omega$, bei 4,22° nur noch $1{,}1 \cdot 10^{-6}\,\Omega$; die Messung so kleiner Widerstände auf wenige Prozent genau gelang unter Zuhilfenahme vieler Kunstgriffe, die im Lauf der Jahre an dieser Apparatur entwickelt worden sind.

4. Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Platin

An den beiden Platinproben *Pt* 5 und *Pt* 6 wurden bei Wasserstoff- und Heliumtemperaturen die elektrischen Widerstände zunächst ohne äußeres Magnetfeld gemessen. Während dieser Messungen blieben die Proben unverändert im Gefäß sitzen, um mechanische Deformation und dadurch bedingte Änderung des Restwiderstandes zu vermeiden. Die Meßergebnisse sind in Zahlentafel I eingetragen, wobei $r_T = R_T/R_{273}$ das Verhältnis der Widerstände bei $T°$ und 273,2° abs bedeutet. Da sich der elektrische Widerstand nach der Matthießenschen Regel in erster Näherung aus dem temperaturabhängigen Ideal- und dem

Zahlentafel I

Temperaturabhängigkeit des Widerstandes $r_T = R_T/R_{273}$ und des Idealwiderstandes $r_{id} \approx r_T - z$ von *Pt* 5 und *Pt* 6

$T°$ abs	20,4		14,0		4,22	
Probe	*Pt* 5	*Pt* 6	*Pt* 5	*Pt* 6	*Pt* 5	*Pt* 6
r_T	0,006679	0,006972	0,003351	0,003554	0,002199	0,002492
z	0,002171	0,002464	0,002171	0,002464	0,002171	0,002464
r_{id}	0,004518	0,004519	0,001182	0,001093	0,000028	0,000028

temperaturunabhängigen Zusatzwiderstand additiv zusammensetzt und der Idealwiderstand bei $T = 0°$ abs verschwindet, kann aus den gemessenen Werten durch Extrapolation gegen $T = 0$ der Zusatzwiderstand z bestimmt werden. Damit ergibt sich aus jedem gemessenen r_{beob} der Idealwiderstand $r_{id} = \dfrac{r_{beob} - z}{1 - z}$.

Die Temperaturabhängigkeit von r_{id} ist gemäß Zahlentafel I in Abb. 1 in doppelt logarithmischem Maßstab gezeichnet. Daraus ist zu ersehen, daß der Idealwiderstand von Platin in tiefen Temperaturen nicht einem einfachen Gesetz von der Form $r_{id} \sim T^x$ folgt wie die Theorien von Grüneisen (12), Bloch (13), Houston (14), Peierls (15) u. a. berechnen, sondern daß der Exponent — in logarithmischer Darstellung also die Neigung der Kurve — von tiefen nach höheren Temperaturen zunimmt. Dasselbe Verhalten haben die Messungen von Meißner und Voigt (16) sowie de Haas und de Boer (17) gezeigt, die ebenfalls in Abb. 1 eingetragen sind. Letztere haben zahlreiche Meßpunkte bis hinab zu 1,07° abs gewonnen und nach Extrapolation des Restwiderstandes z mit Hilfe der Matthießenschen Regel den Verlauf von r_{id} auch

1) Vorausgesetzt, daß eine polykristalline Probe als quasiisotrop angesehen werden darf, vgl. Abschnitt 5.

zwischen 4,22 und 1° abs bestimmt. Auf diesen Verlauf stützt sich der Verfasser bei der Extrapolation seiner r_{beob} unterhalb 4,22° abs bis gegen 0° abs zur Bestimmung von z. Die für r_{id}

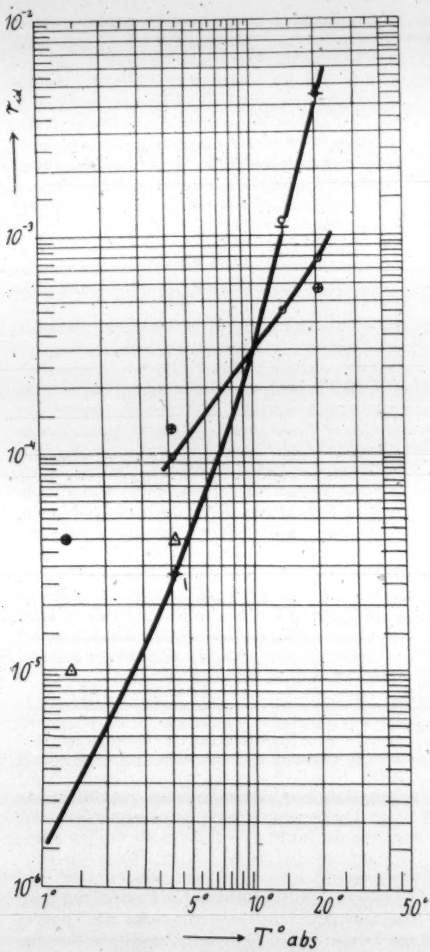


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Idealwiderstandes $r_{id} \sim r_T - z$ ($r_T = R_T/R_{273}$; z = Restwiderstand) von *Pt* 5 (○) und *Pt* 6 (+) sowie von *Rh* 2 (⊙). Eingezeichnete △-Messungen von Meissner und Voigt (16) an *Pt*. Ausgezogene lange Kurve dicht belegt durch Messungen von de Haas und de Boer (17) an *Pt*. Eingezeichnete ⊕ Messungen von Meissner und Voigt (16) an *Rh*.

erhaltenen Werte stimmen gut mit den Werten von de Haas und de Boer überein und bestätigen, daß der Widerstand von *Pt* bei Heliumtemperaturen $\sim T^2$, bei Wasserstofftemperaturen $\sim T^4$ ist. Eine theoretische Deutung für dies Verhalten gab Baber (18), indem er annahm, daß bei tiefen Temperaturen die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter, die $\sim T^5$ verläuft, gegenüber derjenigen der Elektronen untereinander zurücktritt. Für letztere berechnet Baber ein T^2-Gesetz. Ein ähnliches Verhalten zeigt der Widerstand von Molybdän nach Justi und Foroud (5) schon bei etwas höheren Temperaturen. Der tatsächliche Verlauf des Widerstandes in der Nähe des absoluten Nullpunktes der Temperatur ist jedoch unsicher, seit de Haas und van den Berg (27) an Gold und Silber bei tiefsten Temperaturen einen Widerstandswiederanstieg gefunden haben. Bei der Undurchsichtigkeit der Theorien des Widerstandsabfalls bei tiefen Temperaturen scheint eine ausführliche Diskussion zwecklos.

5. Feldabhängigkeit des Widerstandes polykristalliner *Pt*-Proben

a) Übergang vom Längsfeld zum Querfeld und Einfluß von Ziehtextur

An der Probe *Pt* 6a wurde der Einfluß eines zum Strom parallel laufenden Magnetfeldes auf den elektrischen Widerstand bei Wasserstoff- und Heliumtemperaturen untersucht. Die Feldstärke betrug 33,4 [kG]. Da die Möglichkeit bestand, den Magneten um die horizontal liegende Probe herumzudrehen, konnte in der gleichen Anordnung während einer Drehung um 90° schrittweise der Übergang vom Longitudinal- zum Transversaleffekt gemessen werden. Abb. 2 gibt das Resultat dieser Messungen im Polardiagramm wieder. In der Stellung + 90°, − 90° ist das Magnetfeld ∥ Strom, in der Stellung 0°, 180° ist das Magnetfeld ⊥ Strom. Der Longitudinaleffekt ist nach diesem Ergebnis entgegen den Voraussagen der einfachen Elektronengastheorie von endlicher Größe. Die Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ bei parallel zum Strom liegendem Magnetfeld von 33,4 [kG] beträgt bei 20,4° abs 0,146, bei 14,0° abs 0,333 und bei 4,22° abs 0,405. Bei senkrecht zum Strom stehendem Feld ergeben sich für $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ bei 20,4, 14,0 und 4,22° abs die Werte 0,311, 0,736 und 1,063. Nur bei der Kurve für 20,4° abs ergibt sich die maximale Widerstandszunahme in der Stellung 0°, 180°. Bei den Temperaturen 14,0 und 4,22° abs zeigt sich gerade in dieser Stellung überraschenderweise ein Minimum. Diese Stellung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Magnetfeld senkrecht auf der Stabachse = Strom-

a) Durchmesser der Probe 0,6 mm: Textur schwach wahrnehmbar.

b) Durchmesser der Probe 0,3 mm: Textur deutlich erkennbar.

c) Durchmesser der Probe 0,2 mm: Textur dominierend. Polykristalline Eigenschaften weitgehend zurückgedrängt. Vorzugsrichtung der Kristalle [001] || Stabachse.

Abb. 3. Röntgenstrukturaufnahmen von *Pt* 6

richtung steht, und bekanntlich müßte sich bei einem quasiisotropen Stab für diesen Fall das Maximum der Widerstandszunahmen ergeben. Das hier gefundene Minimum, welches auch das Auftreten zweier rotationssymmetrisch zur Stabachse gelegener Maxima bei -20 und $+20°$ bzw. -160 und $+160°$ der Abb. 2 bedingt, ist auf eine Anisotropie zurückzuführen, da der Platindraht infolge der Herstellung durch Ziehen Textur besitzt. Diese Textur konnte in der Platinprobe *Pt* 6 mit Hilfe einer Röntgenstrukturuntersuchung allerdings erst nach Abätzen auf einen Durchmesser von 0,6 mm und weniger nachgewiesen werden (vgl. Abb. 3a, b und c). Aus diesen Aufnahmen läßt sich die Vorzugsrichtung der Kristallorientierung dahingehend bestimmen, daß die [001]-Richtung parallel zur Stabachse liegt. Da die Textur mit ihren Folgen eine für unsere Untersuchung unerwünschte Eigenschaft der Proben darstellt, wurde versucht, sie zu beseitigen. Die zur Erzielung kleinsten Restwiderstandes ausgeführte Wärmebehandlung bis 750° C hatte offenbar keinerlei Einfluß ausgeübt, daher wurde die Temperatur bis 1450° C erhöht (1770° C *Pt*-Schmelzpunkt). Dadurch trat Rekristallisation, dagegen keine erhöhte Gefügeunordnung ein. Letztere könnte nur durch kritisches Recken und anschließendes Tempern der Proben erzielt werden. Leider zerrissen unsere Platinproben beim Recken an den Einspannstellen, lange bevor die kritische Dehnung erreicht worden war, so daß auf die Untersuchung gänzlich texturfreier Proben verzichtet werden mußte. Wegen unserer unsicheren Kenntnis über die im Inneren der Kristalle bestehende Mosaikstruktur könnte selbst bei völligem Fehlen jeglicher Textur keine Aussage über die Richtigkeit unserer Voraussetzung gemacht werden, daß nämlich anisotrop mit dem Kristallgitter verknüpfte Eigenschaften, hier die elektrische Leitfähigkeit, bei Messungen an polykristallinem Material ihr typisches Verhalten zeigen, welches sich auch bei richtiger Mittelung über alle Kristallrichtungen ergeben würde. Unter diesen Umständen, und da es uns in der Hauptsache darauf ankam, den Leitfähigkeitstyp nach den in der Einleitung gegebenen Gesichtspunkten festzustellen, konnte auch über die durch ein geringes Maß von Ziehtextur entstandenen Abweichungen vom quasiisotropen Verhalten hinweggegangen werden.

Zur Berechnung der wahrscheinlichen Größe des Transversaleffektes $(\Delta\varrho/\varrho)_\perp$ aus der Abb. 2 kann die für Widerstände modifizierte Voigtsche Tensorformel (19)

$$\Delta\varrho_\varphi = \Delta\varrho_\perp \cos^2\varphi + \Delta\varrho_\parallel \sin^2\varphi$$

herangezogen werden [vgl. auch den Vorgang bei de Haas und Mitarbeitern (20), (21) und

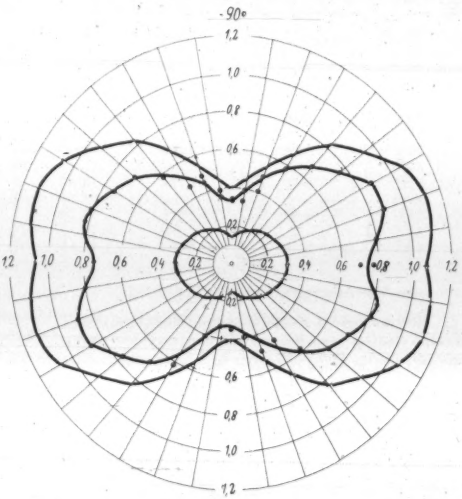


Abb. 2. Relative magnetische Widerstandszunahme $\Delta\varrho_H, T/\varrho_{H=0, T}$ von *Pt* 6a in Abhängigkeit von der Richtung des Magnetfeldes zur Richtung der Stabachse bzw. Stromrichtung. Richtung $+90°$, $-90°$ stimmt mit der Richtung der Stabachse überein. Innere Kurve bei 20,4° abs ($r_{20} = 6{,}602 \cdot 10^{-3}$; $z = 2{,}17 \cdot 10^{-3}$), mittlere Kurve bei 14,0° abs ($r_{14} = 3{,}381 \cdot 10^{-3}$; $z = 2{,}17 \cdot 10^{-3}$), äußere Kurve bei 4,22° abs ($r_{4{,}2} = 2{,}405 \cdot 10^{-3}$; $z = 2{,}37 \cdot 10^{-3}$).

Justi und Scheffers (2)], indem $\Delta\varrho_\parallel$ und $\Delta\varrho_{90°}$ aus den gemessenen Kurven entnommen werden. Für das Verhältnis $\Delta\varrho_\perp/\Delta\varrho_\parallel$ ergeben sich dann bei 20,4, 14,0 und 4,22° abs die Werte 2,1, 2,7 und 3,0. Die r_T-Werte der Probe *Pt* 6a besaßen dabei die Größe:

$$r_{20} = 6{,}602 \cdot 10^{-3},\ r_{14} = 3{,}381 \cdot 10^{-3},$$
$$r_{4{,}2} = 2{,}405 \cdot 10^{-3}.$$

Hiervon betrug bei den Temperaturen 20,4 und 14,0° abs $z = 2{,}17 \cdot 10^{-3}$, bei 4,22° abs $z = 2{,}37 \cdot 10^{-3}$.

Zahlentafel II

Temperaturabhängigkeit des Widerstandes $r = R_T/R_{273}$ und Feldstärkenabhängigkeit der relativen magnetischen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von Platin *Pt* 5. $\Theta = 240°$ abs, $R_{273}/R_\Theta = 1{,}15$

$T°$ abs	20,4°	14,0°	4,22°
$R_{273,2} \cdot 10^3$ [Ω]	6,424$_1$	6,424$_1$	6,424$_1$
$r = R_T/R_{273}$	0,006679	0,003351	0,002199
$\tau = R_T/R_\Theta$	0,007681	0,003853	0,002528

H [kG]	H/τ [kG] $\cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0}$	H/τ [kG] $\cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0}$	H/τ [kG] $\cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0}$
8,0	1,04	0,0427	2,08	0,1193	3,16	0,2284
11,7	1,52	0,0712	3,04	0,1989	4,63	0,3875
15,8	2,06	0,1140	4,10	0,2955	6,25	0,5623
19,5	2,54	0,1538	5,03	0,3977	7,72	0,7474
24,3					9,62	0,9965
26,4	3,44	0,2336	6,85	0,5909	10,45	1,1038
28,8					11,40	1,2422
30,7	4,00	0,2849	7,97	0,7159	12,15	1,3379
33,3					13,18	1,5000
35,8	4,66	0,3533	9,30	0,8920	14,17	1,6655
36,9					14,60	1,7345
37,7	4,91	0,3875	9,79	0,9602		
38,6					15,27	1,8517
40,1	5,22	0,4216	10,42	1,0682	15,87	1,9896

b) Abhängigkeit vom Querfeld

Abb. 4 zeigt die Feldstärkenabhängigkeit des Transversaleffektes gemäß Zahlentafel II, gemessen an der Probe *Pt* 5 bei den Temperaturen 20,4, 14,0 und 4,22° abs. Die relative Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ wächst in allen drei Temperaturen wie bei Metallen mit gerader Ordnungszahl beschleunigt mit dem Feld an, nämlich proportional $H_\perp^{1{,}4}$. Bei einer Feldstärke $H_\perp = 40{,}1$ [kG] ergibt sich für 20,4° abs $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = 0{,}422$, für 14,0° abs $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = 1{,}068$, für 4,22° abs $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = 1{,}989_6$. In Abb. 4 sind außerdem die Messungen von Grüneisen und Adenstedt (3) an einer besonders reinen Platinprobe *Pt* IV 33 bei 20,34° abs eingezeichnet; die höheren Widerstandszunahmen der Probe *Pt* IV 33 erklären sich durch den geringeren Restwiderstand dieser Probe gegenüber der Probe *Pt* 5, was aus einem Vergleich ihrer $r_{20,4}$-Werte erhellt. *Pt* IV 33: $r_{20,34} = 4{,}25 \cdot 10^{-3}$; *Pt* 5: $r_{20,4} = 6{,}679 \cdot 10^{-3}$.

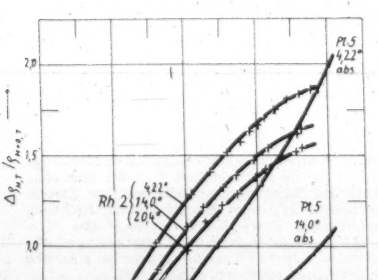


Abb. 4. Abhängigkeit der relativen Widerstandsvermehrung $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von der Stärke eines senkrecht zur Stabachse = Stromrichtung stehenden Magnetfeldes für *Pt* 5 und *Rh* 2 bei 20,4, 14,0 und 4,22° abs. Eingezeichnete □-Messungen von Grüneisen und Adenstedt an *Pt* IV 33 bei 20,34° abs.

Rhodium

6. Temperaturabhängigkeit des Widerstandes

Die polykristalline Rhodiumprobe *Rh* 2 entstammte dem gleichen Material, das schon Meißner für seine Untersuchungen über den elektrischen Widerstand (16) benutzt hat. Die untersuchte Probe, die ebenfalls schwache Ziehtextur aufwies, war von quadratischem Querschnitt mit 1,5 mm Kantenlänge und der Abstand der Potentialdrähte betrug 35,5 mm. Aus den Werten für den relativen Widerstand $r_{20,4} = 3{,}583 \cdot 10^{-3}$, $r_{14,0} = 3{,}254 \cdot 10^{-3}$ und $r_{4,22} = 2{,}897 \cdot 10^{-3}$ ergibt sich der Restwiderstand $z = 2{,}80 \cdot 10^{-3}$ durch Extrapolation nach $T = 0$ und mit Benutzung der Matthießenschen Rege[l]

Zahlentafel III

Temperaturabhängigkeit des Widerstandes $r = R_T/R_{273}$ und Feldstärkenabhängigkeit der relativen magnetischen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von Rhodium *Rh* 2. $\Theta_{Rh} = 370°$ abs, $R_{273}/R_\theta = 0{,}689$

$T°$ abs	20,4°			14,0°			4,22°		
$R_{273}[\Omega]$	$0{,}87185 \cdot 10^{-3}$			$0{,}87185 \cdot 10^{-3}$			$0{,}87185 \cdot 10^{-3}$		
$r = R_T/R_{273}$	$3{,}5831 \cdot 10^{-3}$			$3{,}2543 \cdot 10^{-3}$			$2{,}897 \cdot 10^{-3}$		
$\tau = R_T/R_\theta$	$2{,}4687 \cdot 10^{-3}$			$2{,}2422 \cdot 10^{-3}$			$1{,}996 \cdot 10^{-3}$		
H [kG]	H/τ [kG] 10^{-3}	$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0}$	H [kG]	H/τ [kG] 10^{-3}	$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0}$	H [kG]	H/τ [kG] 10^{-3}	$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0}$
6,2	6,51	0,300	6,2	2,77	0,337	6,2	3,11	0,430
9,7	3,93	0,473	9,7	4,33	0,516	9,3	4,66	0,629
13,0	5,26	0,628	13,0	5,80	0,700	12,2	6,11	0,788
16,0	6,48	0,797	16,0	7,14	0,873	15,6	7,82	1,020
20,2	8,18	0,981	20,2	9,01	1,111	20,7	10,4	1,295
22,6	9,16	1,140	22,4	9,99	1,222	23,4	11,7	1,411
25,0	10,13	1,232	25,3	11,3	1,324	25,8	12,9	1,517
27,3	11,06	1,290	27,2	12,1	1,394	27,7	13,9	1,576
29,8	12,07	1,386	29,6	13,2	1,473	29,1	14,6	1,632
						30,2	15,1	1,669
31,3	12,68	1,435	31,6	14,1	1,547	31,1	15,6	1,709
						32,5	16,3	1,755
35,5	14,38	1,527	35,6	15,9	1,625	34,3	17,2	1,815
36,3	14,71	1,546	36,2	16,15	1,652	36,0	18,04	1,841
						37,6	18,84	1,867

der Temperaturverlauf des Idealwiderstandes, der in Abb. 1 eingezeichnet ist. Danach hängt der Widerstand bei Helium- und Wasserstofftemperaturen von $T^{\sim 2}$ ab. Bei höheren Temperaturen befolgt er ein T^5-Gesetz. In diesem Verhalten ähnelt Rhodium dem Platin mit dem Unterschied, daß beim Rhodium das T^2-Gesetz bis zu höheren Temperaturen reicht als bei Platin.

7. Feldabhängigkeit des Widerstandes von polykristallinem Rhodium

Ein transversal zur Strom- bzw. Stabrichtung gerichtetes Magnetfeld bewirkt auch beim Rhodium eine beträchtliche Widerstandszunahme. Sie erreicht schon für geringe Feldstärken in Wasserstofftemperaturen und zum Teil auch in Heliumtemperaturen weit höhere Werte als bei Platin, steigt jedoch im Gegensatz zu diesem verzögert mit dem Feld an. Die in Heliumtemperaturen gemessenen Werte der relativen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ sind bei Rhodium nur wenige Prozent größer als die in Wasserstofftemperaturen erhaltenen. Bei einer Feldstärke $H_\perp = 36{,}3$ [kG] ergaben sich für die relative Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ bei 20,4, 14,0 und 4,22° abs die Werte 1,546, 1,652 und 1,847. Im Vergleich zu Platin zeigt die Feldabhängigkeit der Widerstandszunahme von Rhodium einen grundsätzlich anderen Verlauf wie aus Abb. 4 und Zahlentafel III hervorgeht. Zwischen 10 und 20 [kG] erfolgt der Anstieg annähernd linear mit dem Feld $H_\perp$, zwischen 20 und 40 [kG] zeigt sich deutlich beginnende Sättigung.

Zahlentafel IV

Feldstärkenabhängigkeit der relativen magnetischen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von *Rh* 1 bei 20,4 und 14,0° abs. $\Theta = 370°$ abs, $R_{273}/R_\theta = 0{,}689$

$T°$ abs	20,4°		14,0°	
$R_{273,2} \cdot 10^3[\Omega]$	4,7873		4,7873	
$r = R_T/R_{273}$	0,03525		0,03456	
$\tau = R_T/R\theta$	0,02429		0,02381	
H [kG]	H/τ [kG] 10^{-3}	$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0}$	H/τ [kG] 10^{-3}	$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_0}$
8,0	0,33	0,0248$_5$	0,34	0,0231
11,7	0,46	0,0468	0,49	0,0470
15,8	0,65	0,0702	0,66	0,0708
19,5	0,80	0,0906	0,82	0,0917
24,3	1,00	0,1213		
26,4	1,09	0,1345	1,11	0,1350
28,8	1,18	0,1491	1,21	0,1544
30,6	1,26	0,1652		
33,2	1,37	0,1798	1,39	0,1842
34,2	1,41	0,1871		
35,7	1,47	0,1974	1,50	0,2080
37,0	1,52	0,2076		
37,8			1,59	0,2155
38,6	1,59	0,2164	1,62	
40,1	1,65	0,2324	1,68	0,2408$_6$

In Zahlentafel IV sind Messungen an einer zweiten Rhodiumprobe *Rh* 1 eingetragen; diese besaß mit $z = 3{,}35$ Proz. einen verhältnismäßig hohen Restwiderstand. Daher ist die erzeugte Widerstandszunahme sehr gering; so betrug bei 14,0° abs $\Delta\varrho_{H=40,14°}/\varrho_{H=0,14°} = 0{,}241$ und bei

20,4° abs $\Delta\varrho_{0H=40,20°}/\varrho_{H=0,20°} = 0{,}232$. Die Untersuchung derart verunreinigter Proben ist nicht wertlos, wenn man sie mit den an reinsten Proben gewonnenen Resultaten in einem sinngemäß gewählten Diagramm vergleicht. Zu diesem Zweck ist das Kohlersche Diagramm gewählt.

8. Vergleich der Ergebnisse im Kohlerdiagramm

Die Meßergebnisse über die relativen magnetischen Widerstandszunahmen von Proben verschiedener Reinheit und Temperatur in Abhängigkeit von der Stärke des angelegten magnetischen Transversalfeldes werden am zweckmäßigsten im Kohlerdiagramm dargestellt. Kohler (22) hat unter vereinfachenden Annahmen wellenmechanisch berechnet, daß für jedes Element die relative Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ lediglich eine Funktion von $H_\perp/r$ ist. Dabei ist $r = R_T/R_{273}$ das Verhältnis der Widerstände bei T und 273,2° abs. Bezieht man den Widerstand statt auf die zufällige Eispunktstemperatur auf die physikalisch sinnvolle Debye-Temperatur $\theta°$ und schreibt $\mathfrak{r} = R_T/R_\theta = r \cdot R_{273}/R_\theta$, so werden die thermischen Eigenschaften der Stoffe eliminiert, und es gelingt im „reduzierten" Kohlerdiagramm eine Typisierung der Metalle nach elektronentheoretischen Gesichtspunkten vorzunehmen (23).

In Abb. 5 ist das reduzierte Kohlerdiagramm für die Elemente Platin und Rhodium gezeichnet. Abszisse ist $H_\perp/\mathfrak{r}_T$ und Ordinate $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$. Rhodium zeigt bei gleichen $H/\mathfrak{r}$ unterhalb 10^4 [kG] die höheren $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$, bei größeren Abszissen macht sich deutlich Sättigung bemerkbar. Die Widerstandszunahme von Platin erreicht oberhalb $H/\mathfrak{r} = 10^4$ [kG] die des Rhodium und übertrifft diese schließlich, da sie bis zu den höchsten hier erreichten Feldstärken beschleunigt mit $H^{1{,}4}$ anwächst.

Alle bisher untersuchten Metalle ließen im Kohlerdiagramm die Zugehörigkeit zu zwei Leitungstypen grundsätzlich verschiedenen Charakters erkennen, vgl. Abb. 6. Die magnetischen Widerstandszunahmen des einen Typus zeigen mit zunehmenden $H/\mathfrak{r}$-Werten einen unbegrenzt beschleunigten Anstieg. Zu diesem Typus gehören alle Metalle mit einer geraden Anzahl von Valenzelektronen. Die magnetischen Widerstandszunahmen des anderen Typus lassen bei großen $H/\mathfrak{r}$ deutlich beginnende Sättigung erkennen. Hierzu gehören alle Metalle mit einer ungeraden Anzahl von Valenzelektronen außer Wismut, vgl. Justi (10). Eine ausführliche Diskussion des Zusammenhanges zwischen elektrischem Leitungsmechanismus und periodischem System der Elemente auf Grund des Kohlerschen Diagrammes findet sich bei Justi (10).

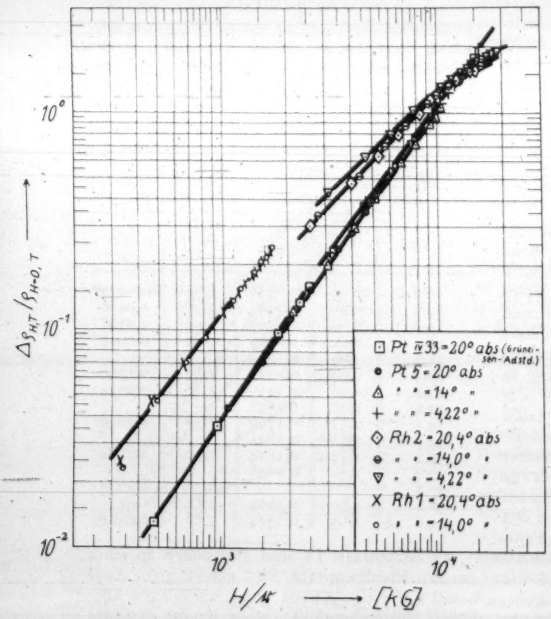


Abb. 5. Vergleich der relativen magnetischen Widerstandszunahmen $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T}$ von Platin und Rhodium im reduzierten Kohlerschen Diagramm.

An den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Übergangsmetallen der achten Spalte des periodischen Systems Platin und Rhodium bestätigt sich diese empirische Regel von neuem, obwohl im Aufbau ihrer Elektronenhülle eine Abweichung von den meisten übrigen Metallen vorliegt, wie in der Einleitung erläutert ist.

Die an *Pt* gemessenen Widerstandszunahmen setzen sich nur bei 20,4 und 14,0° abs zu einem einzigen Kurvenzug zusammen, die bei 4,22° abs gemessenen $\Delta\varrho/\varrho$ liegen dagegen sämtlich etwas höher. Beim Rhodium ist es ganz analog. Derartige Abweichungen von der Kohlerschen Regel sind mehrfach beobachtet worden, z. B. beim Barium (7),

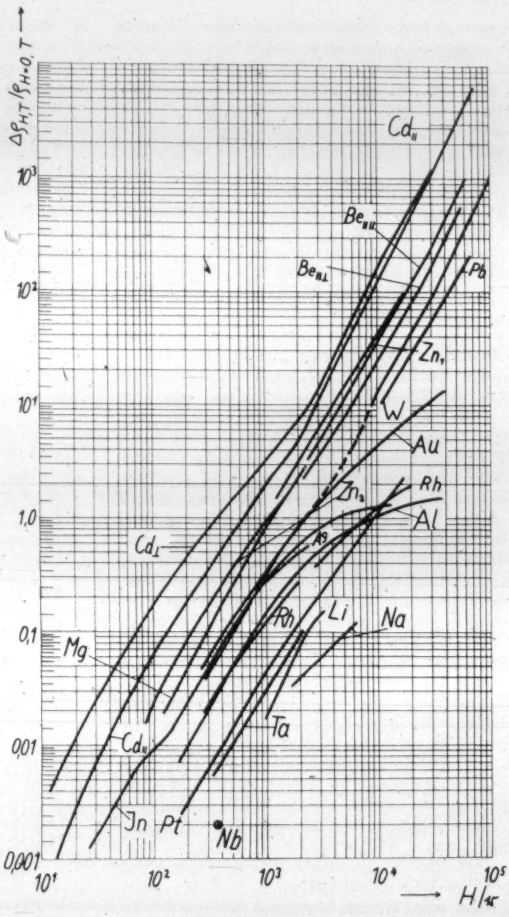


Abb. 6. Reduziertes Kohlersches Diagramm der relativen Widerstandszunahme $\Delta\varrho_{H,T}/\varrho_{H=0,T} = f(H_\perp/\mathfrak{r})$ als Funktion des Quotienten magnetische Feldstärke $H_\perp$/reduziertes Widerstandsverhältnis $\mathfrak{r} = R_T^\circ/R_{\Theta^\circ} = r \cdot \mathfrak{r}_{273}$ in doppelt logarithmischem Maßstab für verschiedene Metalle. Autoren und verwendete Daten:

	Θ°	$\mathfrak{r}_{273}$	
Ag	223	1,257	Grüneisen und Adenstedt(3).
Be	1000	0,149	
Au	175	1,642	
Pb	86	3,596	Justi (10)
Nb	184	1,553	
Ta	228	1,25	
W	385	0,658	Justi und Scheffers (2)
Al	395	0,636	Justi und Scheffers (9)
In	110	2,601	Justi und Kramer (6)
Na	202	1,433	Justi und Kohler (30)
Li	363	0,718	Kapitza (29)
Mg	357	0,743	
Cd	108	2,377	Justi, Kramer und Schulze (25)
Zn	213	1,300	1. Lazarev und Mitarbeiter (28) 2. de Haas und Mitarbeiter (20)
Pt	240	1,15	Schulze (diese Arbeit)
Rh	370	0,689	

Gold (10), Beryllium (24) und Cadmium (25). Ihre Ursache kann erstens darin beruhen, daß die Gültigkeit der Regel in dem Gebiet, in dem Restwiderstand und Idealwiderstand von derselben Größenordnung sind, eine Einschränkung erfährt (26). Zweitens hat sich als ein Ergebnis dieser Arbeit (vgl. Abschnitt 5a) herausgestellt, daß ganz besonders die Abweichungen vom idealen Polykristall und die darauf beruhenden Abweichungen vom tensoriell verallgemeinerten Ohmschen Gesetz ein Versagen der Kohlerschen Regel vortäuschen können.

9. Zusammenfassung

Nach der Theorie des freien, isotropen Elektronengases können noch so starke quer zum Strom gerichtete magnetische Felder höchstens Widerstandszunahmen von ~0,01 Proz. erzeugen. Dagegen haben die in den letzten Jahren vornehmlich im Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vorgenommenen, systematisch über das gesamte periodische System erstreckten Untersuchungen gezeigt, daß schon durch Felder von 40000 G Widerstandszunahmen erzielt werden, die diese Widerstandserhöhung bis zu 8 Zehnerpotenzen über-

treffen ohne Anzeichen beginnender Sättigung. Die nur noch verzögerte Zunahme zeigen allein die Metalle der 1., 3. und 5. Spalte, wobei allerdings der Sättigungswert den Erwartungswert um 4—6 Größenordnungen übertrifft. Die Begründung für dies unterschiedliche Verhalten wird in der teilweisen bzw. vollständigen Besetzung der sogenannten Leitfähigkeitsbänder mit Valenzelektronen gesehen. Ist durch diese Untersuchungen die Frage nach dem Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und periodischem System für die meisten 1—6wertigen Metalle behandelt, so stand eine entsprechende Untersuchung für die besonders merkwürdigen Übergangsmetalle der 8. Spalte noch aus. In der vorliegenden Untersuchung wird an Platin und Rhodium die Erwartung geprüft, daß auch in dieser Spalte der Leitfähigkeitstyp durch die Zahl der Valenzelektronen bestimmt wird.

Die Proben sind polykristallin und ergeben in einem magnetischen Querfeld von 40000 G bei der Temperatur des siedenden Heliums die beträchtliche Widerstandszunahme von rund 200 Proz. sowohl für Platin als auch für Rhodium. Jedoch ist der Widerstandsanstieg bis zu diesem Wert für die beiden Metalle grundverschieden. Rhodium erreicht schon bei kleineren Feldstärken verhältnismäßig große Widerstandszunahmen, die mit wachsendem Feld nur noch verzögert ansteigen und oberhalb 30 kG deutlich einem Sättigungswert zustreben. Dagegen wächst die Widerstandszunahme von Platin bis zu Feldern von 40 kG beschleunigt (mit $H^{1,4}$) an. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen an den übrigen Metallen ergibt sich auch für die hier untersuchten Metalle der 8. Spalte des periodischen Systems bei einer geraden Anzahl von Valenzelektronen im Atom, d. h. bei einer geraden Ordnungszahl, unbegrenzt beschleunigte Widerstandszunahme, bei ungerader Ordnungszahl dagegen Sättigung.

Die durch ein magnetisches Querfeld erzeugten Widerstandszunahmen polykristalliner Proben eines Metalls lassen sich bekanntlich im Kohlerschen Diagramm, in welchem auf Grund der Kohlerschen Regel verschiedener Reinheitsgrad und verschiedene Meßtemperatur nur implizit in die Abszisse H/ϱ eingeht, zu einer glatten Kurve zusammensetzen. Abweichungen von dieser Kurve wurden bisher als Beweis für ein Versagen der Regel aus drei verschiedenen Gründen angesehen. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß derartige Abweichungen auch durch geringfügige, bei der Herstellung z. B. drahtförmiger Proben erzeugte Ziehtextur entstehen. Obwohl diese auf röntgenographischem Wege oft erst nach Abätzen der Proben auf wenige Zehntel Millimeter Durchmesser nachweisbar ist, kann sie schon einen bedeutenden Einfluß auf die Widerstandszunahme ausüben. Ganz besonders auffällig tritt dieser Einfluß beim Übergang vom Längsfeld zum Querfeld in einer Abweichung vom tensoriell verallgemeinerten Ohmschen Gesetz hervor.

Für den Longitudinaleffekt, d. h. Magnetfeld//Stromrichtung, ergibt sich entgegen der Theorie des freien isotropen Elektronengases beim Platin (Rhodium wurde nicht gemessen) ein von Null verschiedener Wert, der bei 4,2° abs ungefähr $^1/_3$ des Transversaleffektes beträgt.

Der elektrische Widerstand von Platin und Rhodium im feldfreien Fall befolgt nicht ein einfaches Exponentialgesetz der Temperatur, sondern verläuft in Heliumtemperaturen proportional T^2, um in Wasserstofftemperaturen beim Platin früher als beim Rhodium mit höheren Potenzen von T anzusteigen.

Literaturverzeichnis

1) E. Justi und H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **37**, 383 u. 475, 1936.
2) E. Justi und H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **37**, 709, 1936; **38**, 891, 1937.
3) E. Grüneisen und H. Adenstedt, Ann. d. Physik [5] **31**, 723, 1938.
4) E. Justi und H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **39**, 591, 1938.
5) E. Justi und A. Foroud, Physik. Zeitschr. **40**, 501, 1939.
6) E. Justi, J. Kramer, A. Foroud, Physik. Zeitschr. **41**, 113, 1940.
7) E. Justi und J. Kramer, Physik. Zeitschr. **41**, 197, 1940.
8) N. F. Mott und H. Jones, Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford 1936, S. 189.
9) E. Justi und H. Scheffers, Physik. Zeitschr. **39**, 105, 1938.
10) E. Justi, Physik. Zeitschr. **41**, 486, 1940.
11) W. Meissner, Ann. d. Physik [5] **29**, 264, 1937.
12) E. Grüneisen, Physik. Zeitschr. **19**, 382, 1918; Leipziger Vortr. S. 46, 1930; Ann. d. Physik [5] **16**, 530, 1933.
13) F. Bloch, Zeitschr. f. Phys. **52**, 555, 1928; **59**, 208, 1930.
14) W. V. Houston, Zeitschr. f. Phys. **48**, 449, 1928.
15) R. Peierls, Ann. d. Physik [5] **10**, 97, 1931.
16) W. Meissner und B. Voigt, Ann. d. Physik [5] **7**, 761, 1930.
17) W. J. de Haas und J. de Boer, Comm. Leiden 231c.
18) W. G. Baber, Proc. Roy. Soc., London **158**, 383, 1937.
19) W. Voigt, Kristallphysik, Leipzig 1910.
20) W. J. de Haas und P. M. van Alphen, Comm. Leiden 225a.
21) W. J. de Haas und J. W. Blom, Comm. Leiden Suppl. 82c.
22) M. Kohler, Ann. d. Physik [5] **32**, 211, 1938.
23) E. Justi und H. Scheffers, Metallwirtschaft 17, 1357, 1938.
24) E. Grüneisen und H. D. Erfling, Ann. d. Physik [5] **38**, 409, 1940.
25) E. Justi, J. Kramer u. Reinhart Schulze, Physik. Zeitschr. **41**, 322, 1940.

26) M. Kohler, Ann. d. Physik [5] **38**, 291, 1940.
27) W. J. de Haas und G. J. van den Berg, Comm. Leiden 241d.
28) B. G. Lazarev, N. M. Nakhimovich und E. A. Parvenova, C. R. Moskau **24**, 855, 1939.
29) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London **123**, 292, 1929.
30) E. Justi und M. Kohler, Ann. d. Physik [5] **36**, 349, 1939.

Herrn Dr. habil. E. Justi möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse danken. Herr Geheimrat Prof. Dr. E. Grüneisen hat diese Untersuchung durch Überlassung der Rhodiumprobe *Rh* 2 dankenswerterweise ermöglicht; ferner danke ich Herrn Dr. J. Kramer für die röntgenographische Kristalluntersuchung, Herrn Dr. habil. M. Kohler für anregende Diskussionen und den Herren F. Langer und K. Wacker für die Verflüssigung der Gase.

Berlin-Charlottenburg,

(Eingegangen im August 1941)

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10 h 45 min.

Die Zahlen der Spalte 2 geben an, um wieviel in 10^{-9} des Wertes der Betrag der ausgestrahlten Frequenz vom Sollwert 1000,000000 Hz abweicht. Die Abweichung wurde mittels der Quarzuhren der Reichsanstalt bestimmt.

1	2	1	2
Tag	1941 August	Tag	1941 August
1.	+ 6	17.	—
2.	+ 7	18.	+ 2
3.	—	19.	+ 4
4.	+ 10	20.	+ 6
5.	+ 10	21.	+ 4
6.	+ 5	22.	+ 5
7.	+ 7	23.	+ 2
8.	+ 5	24.	—
9.	+ 5	25.	+ 4
10.	—	26.	+ 7
11.	+ 4	27.	+ 9
12.	+ 5	28.	+ 6
13.	+ 4	29.	+ 10
14.	+ 4[1]	30.	+ 12
15.	+ 4[1]	31.	—
16.	+ 5		

[1]) Aussendung 1 Minute unterbrochen.

Berlin-Charlottenburg, den 10. September 1941.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Abteilung II.

Im Auftrage:
A. Scheibe, U. Adelsberger.

Beiträge zum aromatischen Problem II. Die Dichteverteilung und Nullpunktsenergie der B-Elektronen der Aromaten

Von Otto Schmidt

I. Übersicht; Weiterführung der Untersuchung bei den niederen Gliedern der Reihe Graphit-Benzol.

II. Dichteverteilung, Nullpunktsenergie und „effektive Zahl".

III. Anwendungen:
- A. Berechnung der diamagnetischen Anisotropie aus der Dichteverteilung.
- B. Charakterisierung der krebserzeugenden Aromaten durch die Dichteverteilung der B-Elektronen.

IV. Wellenmechanische Behandlung des aromatischen Problems; Valenzstrichchemie.

I. Übersicht; Weiterführung der Untersuchung bei den niederen Gliedern der Reihe Graphit-Benzol

In der ersten Mitteilung dieser Reihe (1) — im folgenden kurz M. I[1]) genannt — wurde die Dichteverteilung und Nullpunktsenergie der Leitungselektronen des Graphits unter Zugrundelegung der Metalltheorie von Sommerfeld ermittelt; hierbei bedingt die fundamentale Eigenschaft des Metalls Graphit, ein Schichtengitter zu bilden, in dem senkrecht zur Schichtebene praktisch keine Leitung stattfindet, daß im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen die Dichte der Leitungselektronen nicht in allen Richtungen als konstant betrachtet werden darf; dies ist nur in Richtung der Schichtebenen gestattet, während an den Begrenzungsflächen derselben die Dichte der Leitungselektronen praktisch gleich 0 ist. Der Graphit ist also ein „zweidimensionales Metall", seine Schichten werden nicht durch metallische Bindung, sondern durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten (2). Damit ist der Graphit ein typisches Beispiel für die „künstlichen Grenzbedingungen in der Wellenmechanik" im Sinne von Sommerfeld. Die Schichten bilden flache Kasten, deren Potentialwände wir zunächst als unendlich hoch und steil betrachten dürfen; die Höhe des Kastens beträgt 3,25 Å, seine Längenausdehnung ist unendlich groß. In Richtung senkrecht zur Schicht ist der Verlauf der Dichtefunktion gegeben durch:

$$H^2(z) = \frac{2}{c} \sin^2 \frac{q\pi}{c} z, \qquad (1)$$

[1]) In M. I sind zwei Druckfehler zu berichtigen: S. 39, 2. Spalte, 12. Zeile von unten, lies: 10^8 cm sec^{-1} statt 10^8 cm, also: cm sec^{-1}; S. 42, Gleichung (13), 2. Zeile, lies: $\frac{4}{c}$ statt $\frac{4}{c^2}$.

wo c die Schichthöhe ist; der Mittelwert wird in bekannter Weise bestimmt (M. I). Man erhält als mittlere Dichte der Leitungselektronen im Graphit $\bar{\varrho}$:

$$\bar{\varrho} = 1{,}5\, n \qquad (2)$$

wo n die Zahl der Leitungselektronen in der Volumeneinheit nach der Sommerfeldschen Definition, also unter Annahme konstanter Dichte in der ganzen Schicht und damit im Metall, ist. Wir schreiben im folgenden statt $\bar{\varrho} : \bar{n}$ unter Benützung von Suffixen, die die Richtung angeben, in denen gemittelt worden ist; für die meisten Metalle ist $\bar{n} = n$. Um einen Vergleich zu erhalten, sind in Tabelle I die Werte von $\bar{n}$ und die der hieraus nach der Sommerfeldschen Gleichung erhaltenen mittleren Nullpunktsenergie $\bar{\varepsilon}$ sowie das elektrische Leitvermögen $\varkappa$ bei mittleren und tiefen Temperaturen T_m und T_t angegeben. Beim Graphit sind die Werte von $\bar{n}$ und $\bar{\varepsilon}$ die höchsten von allen Metallen; dagegen sind die $\varkappa$-Werte besonders klein als Folge der Schichtenstruktur (M. I). Die letzte Spalte von Tabelle I enthält die zum Teil in M. I ermittelten Werte der „effektiven Zahl" Z_{eff}, d. i. den prozentigen Anteil der „freien" Elektronen an der Gesamtzahl der B-Elektronen, also der nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden Valenzelektronen, von denen eins pro aromatisches Kohlenstoffatom vorhanden ist. In der zweiten Spalte ist unter r der halbe Atomabstand zu verstehen; $\bar{\varepsilon}$ ist in eV angegeben.

Die in Tabelle I angeführten Metalle sind einwertig und besitzen eine abgeschlossene innere Elektronenschale. Wie man sieht, ist $\bar{n}$ um so größer, je kleiner der halbe Atomabstand ist.

Wir werden im folgenden zeigen, daß $\bar{n}$ und $\bar{\varepsilon}$ für die B-Elektronen der Aromaten nur wenig kleiner ist als für die Leitungselektronen des Graphits. Die „effektive Zahl" (Abschnitt II) beträgt beim Benzol etwa 60 Proz. wie beim Aluminium, als einwertiges Metall betrachtet (M. I); sie steigt in der Reihe langsam bis auf 97 Proz. beim Graphit. Darin liegt die Begründung der Annahme der „Freiheit" der B-Elektronen in den Aromaten und damit des metallischen Charakters der aromatischen Bindung, die durch diese „Freiheit" charakterisiert ist; die Höhe der effektiven Zahl ist offenbar dadurch bedingt, daß das Verhältnis von Bindungsenergie der B-Elektronen zu ihrer Nullpunktsenergie klein ist (M. I).

In der Metalltheorie hat sich gezeigt, daß bei den einwertigen Metallen mit abgeschlossener innerer Elektronenschale die These der „Freiheit" der Leitungselektronen richtige Werte liefert. Sie ist identisch mit der Forderung $V = \text{konst}$. So hat sich bei den Alkalimetallen ergeben, daß der nicht konstante Teil des Potentials einen sehr kleinen Einfluß auf eine Reihe von physikalischen Eigenschaften besitzt, insbesondere auf die optischen Konstanten, den Hall-Koeffizienten, die Emission weicher Röntgenstrahlen und die magnetische Suszeptibilität (7). Dasselbe gilt, wie im folgenden gezeigt wird, auch für die aromatische Reihe, deren Glieder in übertragenem Sinne als „metallische Verbindungen" betrachtet werden.

Auf den Graphit, das Anfangsglied unserer Reihe, lassen sich natürlich die statistischen Überlegungen der Metalltheorie ohne weiteres anwenden, da die Zahl der B-Elektronen hier außerordentlich groß ist. Gehen wir in der Reihe weiter, so wird diese Zahl immer kleiner, um im Benzol auf 6 zu sinken. Da aber die Übergänge kontinuierlich sind (M. I, S. 36), kann man nirgendwo eine Grenze ziehen. Deshalb erscheint es berechtigt, die Überlegungen auch auf das Benzol auszudehnen, wenn wir uns auch darüber klar sind, daß hier ein Grenzfall vorliegt. Es mag übrigens darauf hingewiesen werden, daß sich, wie Fermi gezeigt hat (8), die statistische Methode in der Theorie des periodischen Systems der Elemente sogar bis zum Wasserstoff herunter als brauchbar erwiesen hat.

Ehe wir zu den Aromaten übergehen, ist es von Interesse, zu untersuchen, was geschieht, wenn man den normalen Graphitkristall in sehr kleine Bruchstücke verwandelt. Eine Antwort auf diese Frage geben die experimentellen Untersuchungen von Hofmann und Sinkel (9) über die Graphitkristalle in Zuckerkohle; diese Kristallite haben Dimensionen von $10 \cdot 30 \cdot 30$ Å; gegenüber normalen Graphitkristallen zeigen sie eine Verringerung des Kohlenstoffabstandes von 1,42 auf etwa 1,38 Å und eine Erhöhung des Schichtenabstandes von 3,26 auf 3,55 Å. Der Grund dieser Abweichung ergibt sich aus der

Tabelle I

Metall	r in Å	$\bar{n} \cdot 10^{-22}$	$\bar{\varepsilon}$	T_m	$\varkappa_m\,(4) \cdot 10^{-4}$	$T_t\,(5)$	$\varkappa_t \cdot 10^{-8}$	Z_{eff} in Proz.
Graphit	0,71	17,68	6,83	273	2,4	1,3	3,1	97
Kupfer	1,27 (3)	8,5	4,2	273	64,5			50 (6)
Silber	1,44 (3)	5,9	3,3	273	66,7			80 (6)
Gold	1,44 (3)	5,9	3,3	273	49,0	1,0	196,0	70 (6)
Kalium	2,23 (3)	1,2	1,2	273	15,9			97

Spaltungsregel (10), die in erster Linie auf dem Kopplungs- (Correlation-) Effekt von Wigner-Seitz beruht (11); sie ist als allgemein gültig erwiesen und lautet:

„Die unmittelbar neben einer mehrfachen Bindung oder einem radikalischen Atom stehende einfache Bindung ist verstärkt, die darauffolgende geschwächt, und dieser Wechsel von starker und schwacher Bindung zieht sich mit abnehmender Intensität durch das ganze Molekül fort, bis die Wirkung schließlich unmerklich wird."

An den Randatomen einer Graphitschicht befinden sich zwei ungekoppelte B-Elektronen je Kohlenstoffatom statt eines im Innern der Schicht. Da bei einem normalen Graphitkristall die Zahl der Randatome Z_R im Vergleich zur Gesamtzahl der Kohlenstoffatome der Schicht Z_{Sch} verschwindend gering ist, spielen die am Rande der Schicht auftretenden Störungen für das Gesamtbild keine Rolle. Ganz anders aber werden die Verhältnisse, wenn der Bruch Z_R/Z_{Sch} Werte annimmt, die von o merklich verschieden sind. Dies ist bei den kleinen Graphitkristallen der Zuckerkohle der Fall. Die Verstärkung der Bindungen an den Randatomen, die man nach der Spaltungsregel zu erwarten hat, macht sich in einer Verkürzung des zugehörigen C-C-Abstandes geltend; hierbei ist der Abstand von 1,38 Å offenbar ein Mittelwert; er würde bei Verkleinerung der Dimensionen des Kristalliten noch weiter absinken. Die Vergrößerung des Schichtenabstandes ist vermutlich eine Folge von Verwerfungserscheinungen, hervorgerufen durch die starken Spannungen an den Schichträndern.

Bei den aromatischen Verbindungen sind die zweiten B-Elektronen je aromatisches Kohlenstoffatom am Rande verschwunden, da sich hier Substituenten, z. B. die Wasserstoffatome des Benzols befinden. Infolgedessen ist zwischen dem Abstand C_{ar}-C_{ar} im normalen Graphitkristall und in den Aromaten praktisch kein Unterschied vorhanden (12). Man wird erwarten, daß auch die Schichthöhe im Graphit und den Aromaten im festen Zustand annähernd gleich ist.

Der Graphit ist kein Supraleiter (5a), obschon die höheren Homologen des Kohlenstoffs: *Ti, Zr, Hf, Th* in diese Klasse gehören. Vielleicht beruht auch dies auf der ausgesprochenen Schichtenstruktur des „zweidimensionalen Metalls" Graphit, denn es ist bekannt, daß die Supraleitung aufhört, wenn die Schichtdicke unter 0,2 μ sinkt (13). Trotzdem sind die Verhältnisse beim Graphit und den höheren Aromaten insofern denen der supraleitenden Metalle ähnlich, als auch bei den ersteren B-Elektronen großer Beweglichkeit vorhanden sind, die z. B. unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes Bahnen um viele Atome beschreiben (14) (Abschnitt III A).

II. Dichteverteilung, Nullpunktsenergie und „effektive Zahl"

Die im folgenden anzustellenden Überlegungen und Rechnungen beruhen auf der These, daß die B-Elektronen in den Aromaten und damit auch im Benzol als „frei" betrachtet werden dürfen. Wir wollen diese Annahme auf Grund der eben besprochenen Spaltungsregel wahrscheinlich machen. Wenn die B-Elektronen z. B. im Benzol „frei" sind, dann entfällt im Mittel auf jedes aromatische Kohlenstoffatom ein ungekoppeltes Valenzelektron: die Kohlenstoffatome des Benzols haben also radikalischen Charakter; gemäß der Spaltungsregel müssen daher die unmittelbar an diesen C-Atomen stehenden Bindungen verstärkt, die darauffolgenden geschwächt sein. Die Verstärkung der Bindung macht sich in einer Verkürzung des Abstandes und einer Erhöhung der Spaltungsarbeit geltend, während eine Schwächung den gegenteiligen Effekt hat. Es ist nun leicht zu zeigen, daß dies in der Tat bei den Aromaten zutrifft.

Die Tabelle II gibt die Kernabstände d in Å und die Bindungsenergien E_B in kcal für die verschiedenen Bindungsarten sowie die Differenzen gegenüber dem Wert des Bezugskörpers (12).

Man sieht aus der Tabelle, daß gemäß der Spaltungsregel die Bindungsenergie stets vergrößert ist, wenn ein aromatisches Kohlenstoffatom an der Bindung beteiligt ist. Die Differenz ist am größten, wenn zwei aromatische C-Atome eine Bindung bilden; sie beträgt alsdann 25 kcal gegenüber der einfachen Kohlenstoffbindung, die keine B-Elektronen enthält. Wasserstoff und Chlor sind bisher bei den Abstandsbestimmungen nicht mit genügender Genauigkeit erfaßt worden.

Die tatsächlichen Verhältnisse entsprechen also dem, was man nach der Spaltungsregel für

Tabelle II

Bindung	d	Δd	E_B	ΔE_B	Bindung	d	E_B	ΔE_B
C_{ar}–C_{ar}	1,42		96		C_{ar}–H	1,0	102	
C_{ar}–C_{al}			80	16	C_{ar}–H	1,08	93	9
C_{al}–C_{al}	1,54	0,12	71	25	C_{ar}–Cl	1,8 ± 0,1	102	
					C_{al}–Cl		72	30

Bindungen zu erwarten hat, die unmittelbar an radikalische Atome anschließen. Daß aber, der Regel entsprechend, die übernächste Bindung geschwächt ist, zeigt sehr augenfällig das Verhalten von Benzylchlorid, dessen Chloratom ganz besonders leicht beweglich und reaktionsfähig ist; das Chlor im Chlorbenzol ist bekanntlich äußerst reaktionsträge. Auf die gleiche Ursache sind auch die Spaltungen in der Hexaphenyläthanreihe, die saure Natur des Phenols und zahlreiche ähnliche Erscheinungen zurückzuführen. Damit haben wir eine energetische Begründung für die „Freiheit" der B-Elektronen erzielt.

Beim Graphit sind die radialen und axialen Wellenfunktionen Sinusfunktionen. Hierbei werden unter radialen Wellenfunktionen die in Richtung der Schicht, unter axialen die senkrecht zur Schicht verstanden. Die Wellenfunktionen sind durch die Form des Kastens gegeben, in dem die B-Elektronen „eingesperrt" sind. Bei einem rechteckigen Kasten sind es Sinusfunktionen, bei einem geraden Zylinder sind die axialen Wellenfunktionen Sinus-, die radialen Besselfunktionen; bei einem Rotationsellipsoid sind es in zwei Axenrichtungen Mathieufunktionen, die nur unvollkommen tabelliert sind. Indes ist im allgemeinen der Einfluß der Form des „Kastens" bei ähnlichen Dimensionen nicht groß (15); es ist daher erlaubt, statt der komplizierten, schwer zu rechnenden Formen einfachere zu verwenden. So wäre wohl die gegebene Kastenform des Benzols die eines Rotationsellipsoids; wir wählen statt dessen das leichter zu rechnende Modell des geraden Zylinders mit dem Radius r_0 und der Höhe c. Damit haben wir gleichzeitig den Anschluß an das Graphitgitter gefunden, aus dessen Schichten auch die kompliziertesten Aromaten in Form von Modellen herausgeschnitten gedacht werden können, die aus Zylindern und deren Teilstücken bestehen (Abschnitt III). Die Höhe c hat alsdann in allen Fällen, in denen es sich um Substanzen im festen oder gelösten Zustand handelt, den Wert 3,25 Å, wie beim Graphit.

Bei Annahme der „Freiheit" der B-Elektronen geht daher die Schrödinger-Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0, \qquad (3)$$

über in die vereinfachte Sommerfeldsche Gleichung der Metallelektronen

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\,\psi = 0, \qquad (4)$$

da für „freie" Elektronen einwertiger Metalle mit abgeschlossenen inneren Schalen in erster Näherung $V = \text{konst.} = 0$ gesetzt werden darf (7).

Schreibt man Gleichung (4) in Zylinderkoordinaten, so erhält man für die radiale Wellenfunktion $R_{l,p}$ (16) eines Zylinderkastens

$$R_{l,p} = k_{l,p}\, I_l\,(n_{l,p} \cdot \varrho/r_0) \qquad (5)$$

wo $k_{l,p}$ ein Normierungsfaktor, I_l die Besselfunktion vom Zeiger l und $n_{l,p}$ deren $p$te Nullstelle ist; ϱ ist der Abstand eines Punktes der Molekülebene vom Zentrum, r_0 der Zylinderradius. Wir bezeichnen den Wert des Bruches ϱ/r_0 mit ϱ'; die Dichtefunktion $U(\varrho')$ ist gegeben

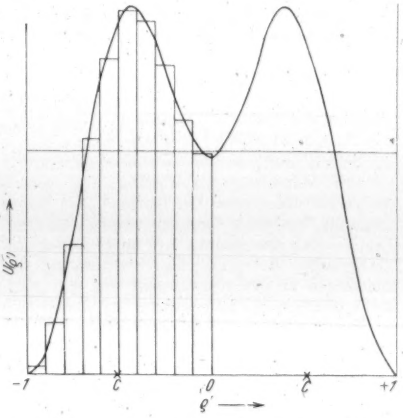


Fig. 1. Die radiale Dichteverteilung im Kreiszylinder des Benzols $r_0^* = 2{,}82$ Å; C = Lage der Kohlenstoffkerne.

durch die Summe der Quadrate der radialen Wellenfunktionen der beiden untersten Zustände:

$$U(\varrho') = \frac{R_{01}^2}{2\pi} + \frac{R_{11}^2}{\pi}, \qquad (6)$$

sie wird durch Fig. 1 dargestellt (16). Sei weiter $W(\varrho')\,d\varrho'$ die Anzahl der B-Elektronen in der Entfernung zwischen ϱ' und $\varrho' + d\varrho'$ gleich $2\pi h\varrho' U(\varrho')\,d\varrho'$, wobei ϱ' von 0 bis 1 läuft, so wurde bereits früher (17) als Mittelwert für die Quadratwurzel aus dem mittleren Radiusquadrat bestimmt:

$$\sqrt{\overline{\varrho'^2}} = 0{,}547.$$

Aus früheren Rechnungen ergibt sich weiter als Energiegleichung für den Zylinderkasten (18)

$$W = \frac{h^2}{8m}\left[\left(\frac{n_{l,p}}{\pi r_0}\right)^2 + \left(\frac{q}{c}\right)^2\right]. \qquad (8)$$

Mit Hilfe der Parameter $c = 3{,}25$ Å und des Ionisationspotentials des Benzols von 9,19 eV (19)

erhält man unter Benützung des Virialsatzes (20) für unendlich hohe und steile Potentialwände

$$r_0 = 2{,}42 \text{ Å}.$$

In Wirklichkeit sind nun die Potentialwände des Zylinderkastens endlich hoch und steil. Dies bedingt, daß die Dichtefunktionen über die Kastenwände etwas hinausgreifen, wie Fig. 2 b zeigt. Die Korrektur liefert alsdann den Radiuswert (20)

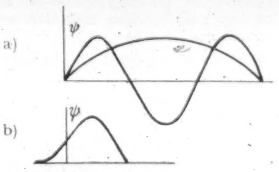


Fig. 2. a) Wellenfunktion bei unendlich hohen Potentialwänden; b) Wellenfunktion bei endlich hohen Potentialwänden.

$$r_0^* = r_0 + 0{,}4 \text{ Å},$$

im Falle des Benzols also 2,82 Å; für die Berechnung der Dichteverteilung sind die korrigierten Werte zu wählen.

Fig. 3 zeigt das Zylindermodell des Benzols mit $r_0 = 2{,}42$ Å. Der schraffierte Teil ist der

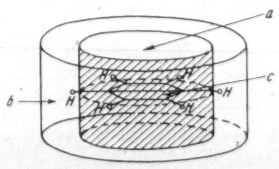


Fig. 3. Der Zylinderkasten des Benzols für unendlich hohe und steile Potentialwände. a) Der eigentliche Zylinderkasten, in dem die sechs B-Elektronen „eingesperrt" sind; b) das Isolierband der Wolken von A-Elektronen der Wasserstoffatome; c) die Ebene des Kohlenstoffringes.

eigentliche Kasten, in dem die B-Elektronen „eingesperrt" sind. Der nicht schraffierte Mantel wird im wesentlichen durch Haufen von A-Elektronen der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome gebildet; er bildet eine Isolierschicht, die das Herankommen fremder Elektronen verhindert. Die Begrenzung des eigentlichen Kastens ist in axialer Richtung durch den Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms, in radialer Richtung durch die Bildkräfte und die Wolken der A-Elektronen gegeben. Der nicht schraffierte Zylindermantel spielt für unsere Überlegungen keine besondere Rolle; seine Begrenzung in radialer Richtung ist gegeben durch

1. den Abstand des Kerns eines C-Atoms vom Zentrum mit 1,42 Å,
2. den Abstand C—H mit 1,08 Å,
3. den Wirkungsradius des Wasserstoffatoms mit etwa 1,3 Å,

zusammen etwa 3,8 Å; die Höhe ist insbesondere am Rande unbestimmt.

Denkt man sich die B-Elektronen in einem Zylinder vom Radius 2,82 Å gleichmäßig verteilt, so ist ihre Zahl n in der Volumeneinheit (21)

$$n = 7{,}39 \cdot 10^{22}.$$

Dieser Wert ist in Fig. 1 durch eine horizontale Linie markiert. Dem Radiusmittel von $\varrho' = 0{,}547$ entnimmt man der Kurve Fig. 1 einen Mittelwert von

$$\bar{n}_r = 10{,}47 \cdot 10^{22} = 1{,}417 \cdot n\ ,$$

wo $\bar{n}_r$ der Mittelwert der radialen Dichteverteilung ist; außerdem muß noch die axiale Dichteverteilung berücksichtigt werden, die die gleiche ist wie im Graphit; $\bar{n}_r$ ist also noch mit dem Faktor 1,5 zu multiplizieren. Wir erhalten:

$$\bar{n}_{r,a} = 15{,}71 \cdot 10^{22} = 1{,}417 \cdot 1{,}5\, n\ ,$$

wo $\bar{n}_{r,a}$ die mittlere Dichte der B-Elektronen im Benzol unter Berücksichtigung der radialen und axialen Dichteverteilung ist; diese entspricht einer Nullpunktsenergie

$$\bar{\varepsilon} = 6{,}32 \text{ eV} = 145 \text{ kcal}.$$

Man sieht, daß $\bar{n}_{r,a}$ und $\bar{\varepsilon}$ etwas kleiner sind als im Graphit, wo die entsprechenden Werte lauten: $17{,}6 \cdot 10^{22}$ und 6,83 eV; vgl. Tabelle III.

Damit haben wir Dichteverteilung und Nullpunktsenergie der B-Elektronen des Anfangs- und Endgliedes der Reihe Graphit-Benzol bestimmt. Um nun die mittlere Dichte der B-Elektronen in den Zwischengliedern der Reihe zu bestimmen, benützen wir die in M. I abgeleitete Beziehung zwischen der „effektiven Zahl" $\frac{n_F}{\bar{n}}$ und der Sublimationswärme S_0 beim absoluten Nullpunkt und $\bar{\varepsilon}$:

$$\frac{n_F}{\bar{n}} = \left(\frac{S_0}{\bar{\varepsilon}}\right)^{3/2}. \tag{9}$$

Wir haben nun zunächst S_0 zu bestimmen, das wir bei den Aromaten bestimmen wollen, da es bei diesen nicht die übliche Bedeutung hat.

Beim Graphit ist die Sublimationswärme S_0 nach Fajans gleich der Arbeit, 3/2 Graphitbindungen zu sprengen (22). Es gilt also:

$$S_{\text{Graph.}} = 3/2\, C_{\text{Graph.}} - C_{\text{Graph.}}$$

Tabelle III

1	2	3	4	5	6
Verbindung	Formel	S_0^*	$\varepsilon_{r,a}$	n_F/n in %	$n_{r,a}$
Benzol	C_6H_6	102,0	145,0	59,0	15,71
Naphthalin	$C_{10}H_8$	112,2	147,4	66,4	16,10
Anthrazen	$C_{14}H_{10}$	116,5	148,3	69,6	16,25
Pyren	$C_{16}H_{10}$	121,1	149,5	72,9	16,45
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	119,0	149,0	71,3	16,36
KW. Pauling (25)	$C_{24}H_{12}$	127,3	151,0	77,4	16,70
KW. Pauling (25)	$C_{54}H_{18}$	135,9	153,0	83,7	17,03
KW. Schmidt (26)	$C_{74}H_{22}$	137,9	153,3	85,1	17,09
KW. Pauling	$C_{96}H_{24}$	140,2	154,0	86,9	17,20
KW. Schmidt	$C_{5016}H_{198}$	151,0	156,5	94,8	17,62
Graphit	C_n	153,0	157,0	97,0	17,63

Wir verwenden als Wert von S_0 für Graphit ($S_{\text{Graph.}}$) den von Kaplan (23) und Birge (24) aus spektroskopischen Messungen erhaltenen von 153 kcal. Wir betrachten nun das Benzol mit Hückel als aufgebaut aus den Pseudoatomen CH; dann ist offenbar die Sublimationswärme S_0^* für Benzol gleich der Arbeit, die benötigt wird, um 2/2 aromatische Bindungen zu sprengen. Somit verhalten sich die Sublimationswärmen von Graphit und Benzol wie 3 : 2 und S_0^* hat für Benzol den Wert von ~102 kcal.

Somit ist für Benzol:

$$\frac{n_F}{\bar{n}_{r,a}} = \left(\frac{S_0^*}{\bar{\varepsilon}}\right)^{3/2} = \left(\frac{102}{145}\right)^{3/2} = 59 \text{ Proz.} \qquad (10)$$

Die Zahl der „freien" B-Elektronen beim Benzol entspricht also der „effektiven Zahl" der Leitungselektronen beim Aluminium mit 60 Proz., wenn man dieses mit Brillouin als einwertiges Metall betrachtet (M. I).

Gehen wir nun zu den kondensierten Aromaten über, so steigt die „effektive Zahl", da S_0^* wächst, während $\bar{\varepsilon}$ sich kaum erhöht, um schließlich beim Graphit nahezu 100 Proz. zu erreichen. Das Naphthalin, $C_{10}H_8$, der erste Vertreter der kondensierten Aromaten, unterscheidet sich vom Zehnerring $C_{10}H_{10}$ durch das Vorhandensein einer Brückenbindung, was in der Formel durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen zum Ausdruck kommt. Die Zahl der aromatischen Kohlenstoffbindungen ist also um 1 größer als die der Kohlenstoffatome, und wir haben:

$$S_0^* = \frac{11 \cdot 102}{10}. \qquad (11)$$

Der Wert von $\bar{\varepsilon}$ in Gleichung (10) ändert sich nun wie gesagt nur sehr wenig, nämlich von 145 kcal beim Benzol auf 157 kcal beim Graphit, auch beim Zähler sind die Änderungen nicht groß. Wir dürfen also in erster Näherung setzen:

$$\frac{\triangle S_0^*}{d S_0^*} = \frac{\triangle \bar{\varepsilon}_{r,a}}{d \bar{\varepsilon}_{r,a}}. \qquad (12)$$

Hier bedeutet $\bar{\varepsilon}_{r,a}$, daß bei der Bestimmung der mittleren Nullpunktsenergie die Dichteänderung in radialer und axialer Richtung berücksichtigt ist; $\triangle S_0^*$ und $\triangle \bar{\varepsilon}$ sind die Differenzen zwischen den Werten der Anfangs- und Endglieder Spalte 3 und 4 in Tabelle III; $d S_0^*$ sowie $d \bar{\varepsilon}_{r,a}$ ist der Zuwachs, gerechnet vom Anfangsglied aus; S_0^* und $\bar{\varepsilon}_{r,a}$ sind in kcal angegeben.

Zusammenfassend kann man sagen, daß in der Reihe Benzol-Graphit Dichte, Nullpunktsenergie und „effektive Zahl" der B-Elektronen kontinuierlich ansteigen. Vom Graphit zum Benzol sinkt die „effektive Zahl" um 38 Proz. Nach dem Kopplungs- (Correlation-) Effekt von Wigner-Seitz (vgl. M. I) war von vornherein zu erwarten, daß mit absinkender Dichte, also abnehmender Geschwindigkeit der B-Elektronen auch die „effektive Zahl" sinken würde, da in diesem Falle der Effekt zunimmt, was eine Verringerung der Sublimationswärme bedingt (27); dies ergibt aber nach Gleichung (10) ein Absinken der „effektiven Zahl".

Die „ringförmigen Kohlenwasserstoffe" von Pauling, in der Tabelle als KW. Pauling bezeichnet, sind wie die „viereckigen Kohlenwasserstoffe" von Schmidt (KW. Schmidt der Tabelle) bisher nur theoretisch untersucht worden. Die ersteren sind dadurch charakterisiert, daß um einen Benzolkern als Mittelpunkt sich ringförmig neue Kerne anlagern. In diesen Kohlenwasserstoffen ist das Verhältnis der Zahl von Brückenbindungen zur Gesamtzahl aller C-C-Bindungen besonders groß; sie zeigen deshalb gegenüber anderen, ähnlich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen eine Erhöhung der „effektiven Zahl". Dies tritt besonders bei den Kohlenwasserstoffen $C_{18}H_{12}$ und $C_{24}H_{12}$ hervor, die die gleiche Zahl von außen stehenden Kohlenstoffatomen bzw. Wasserstoffatomen besitzen; bei letzteren ist die Zahl der Brückenbindungen und damit S_0^* größer, so daß die „effektive Zahl" wächst. Die Aufstellung (26) der Klasse der „viereckigen Kohlenwasserstoffe"

$C_{2(4n^2+n-2)}H_{8n-2}$, deren unterstes Glied das Benzol ist, erfolgte, um den Übergang in der Reihe Benzol-Graphit durch Wachsen des Wabenbaus in der Ebene nach rechts, links, oben und unten zu erläutern.

Die in Tabelle III, Spalte 6, angegebenen Werte von $\overline{n}_{r,a}$ sind nach Gleichung (10) und (12) errechnet; diese Näherung läßt sich verfeinern, wenn man berücksichtigt, daß Zweier-, Sechser- (Benzol-) und Zehner- (Naphthalin-) Systeme von B-Elektronen und von ihnen insbesondere die Sechsersysteme durch relative Beständigkeit ausgezeichnet sind, so daß auch bei vielkernigen Aromaten die Tendenz zu ihrer Bildung besteht. Dies wird im folgenden Abschnitt gezeigt werden.

III. Anwendungen

A. Berechnung der diamagnetischen Anisotropie aus der Dichteverteilung

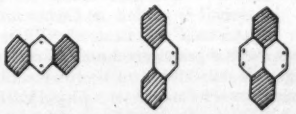
Wie Stoner gezeigt hat läßt sich die diamagnetische Suszeptibilität aus der Dichteverteilung der Elektronen berechnen (28). Stoner wandte dies Verfahren bei kugelsymmetrischen Atomen, Ionen und Molekülen an und berechnete ihre Ladungsverteilung mit Hilfe der Hartreeschen Methode des „self consistent field", die bekanntlich wegen ihrer rechnerischen Schwierigkeiten nur in besonders einfachen Fällen durchgeführt werden konnte. Auf die Aromaten ist sie bisher nicht angewendet worden. Ich konnte zeigen, daß die diamagnetische Anisotropie, die die Differenz der diamagnetischen Suszeptibilitäten in Richtung senkrecht zur Molekülebene und in ihr darstellt, sich leicht aus der Dichteverteilung der B-Elektronen ermitteln läßt, wie sie das Kastenmodell für die Aromaten liefert (14). Die diamagnetische Anisotropie ist eine besonders charakteristische Eigenschaft der Aromaten, da sie in dieser Körperklasse ungewöhnlich hohe Werte annimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die A-Elektronen im wesentlichen kugelsymmetrisch um die Kohlenstoffatome verteilt sind, während sich die B-Elektronen in der Molekülebene bewegen. Unter dem Einfluß eines senkrecht zur Molekülebene angreifenden magnetischen Feldes beschreiben die in der Molekülebene sich „frei" bewegenden B-Elektronen kreisförmige oder elliptische Bahnen, deren „Radiusmittel" $\sqrt{\overline{r_i^2}}$ durch die Form des Moleküls und die radiale Verteilung gegeben ist, die sich mit Hilfe des Kastenmodells leicht berechnen läßt. Ein in Richtung der Molekülebene angreifendes magnetisches Feld hat auf die Bahnen der B-Elektronen keinen Einfluß. Da die Verteilung der A-Elektronen kugelsymmetrisch ist, liefern sie in beiden Richtungen den gleichen Beitrag. Die Größe der diamagnetischen Anisotropie der Aromaten ist also ausschließlich auf die Anisotropie der Dichteverteilung der B-Elektronen zurückzuführen. Die Langevinsche Formel für die diamagnetische Anisotropie lautet bekanntlich:

$$\triangle K_M = -\frac{Ne^2}{4mc^2}\sum_p \overline{r_i^2} = -4{,}248\cdot 10^{10}\sum_p \overline{r_i^2}. \quad (13)$$

Hier ist $\triangle K_M$ die diamagnetische Anisotropie pro Mol, p die Zahl der B-Elektronen im Molekül, r_k der Radius der äquivalenten Kreisbahn, N die Loschmidtsche Zahl.

Wie schon mehrfach hervorgehoben wurde (29), liefert sowohl das Hückelsche wie das Kastenmodell übereinstimmend abgeschlossene Systeme für ebene Kreisringe mit 2, 6, 10 B-Elektronen; von diesen ist das Sechsersystem durch besondere Beständigkeit, das Zweiersystem durch besondere Beweglichkeit ausgezeichnet; die B-Elektronen der Zweiersysteme liefern den größten Beitrag zur diamagnetischen Anisotropie, indem sie beim Anlegen des magnetischen Feldes weite Flächen des aromatischen Moleküls bestreichen, während die B-Elektronen der Sechsergruppen im wesentlichen auf bestimmte Benzolkerne beschränkt sind.

Die chemischen Erfahrungen z. B. beim Anthrazen, Phenanthren, Pyren entsprechen durchaus diesen theoretischen Ergebnissen; die beiden ersten Verbindungen lassen sich in zwei Sechser- und ein Zweiersystem aufteilen, wie die Schemata a und b zeigen, in denen die Sechsersysteme durch Schraffierung der betreffenden Benzolkerne, die Zweiersysteme durch zwei Punkte angedeutet sind.



a b c

Das Pyren (c) wird durch zwei Sechser und zwei Zweiergruppen gekennzeichnet. In (a) und (b) zeigen die Sechsergruppen die typische Reaktionsträgheit des Benzols, während die Zweiergruppe durch große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet ist. Das Pyren (c) verhält sich wie ein vierfach orthosubstituiertes Diphenyl (30). Dieses „Aufteilungsprinzip" (31) läßt sich bei allen Aromaten durchführen, da die Zahl der B-Elektronen stets gerade ist und sich somit ihre Anzahl stets in Zweier-, Sechser- und Zehnergruppen aufteilen läßt. Die Art der Aufteilung ist hierbei vielfach schon durch die Gesamtzahl der B-Elektronen gegeben; diese beträgt z. B.

beim Anthrazen und Phenanthren (a und b) 14, letztere läßt sich aber nur in zwei Sechser- und eine Zweiergruppe zerlegen; die Aufteilung in eine Zehner- und eine Vierergruppe entspricht keiner stabilen Konfiguration, da die Vierergruppe kein abgeschlossenes System bildet. Diese Überlegungen gelten nur für „zweidimensionale" Moleküle, wie sie die Aromaten darstellen; ob und wie weit sie sich auch auf die Olefine übertragen lassen, wird eine spätere Untersuchung zeigen.

Wir fassen das Ergebnis kurz zusammen: Die Zweier-, Sechser- und Zehnergruppen der *B*-Elektronen stellen die kleinsten abgeschlossenen Systeme in der Fülle der möglichen dar; die Bildung der sehr stabilen Sechsergruppen wird angestrebt, wie sich durch zahlreiche Beispiele belegen läßt (32). Somit entsprechen diese Gruppen in den ausgesprochen flachen, beinahe „zweidimensionalen" Aromaten den Zweier-, Achter- und Achtzehnerschalen der „dreidimensionalen" Atome und Verbindungen; wie nach Kossel (33) und Lewis (34) beim Aufbau von Verbindungen besonders die Bildung von Achterschalen angestrebt wird, so bei den kondensierten Aromaten die von Sechsergruppen von *B*-Elektronen. Dieses Aufteilungsprinzip hat sich nicht nur bei der Berechnung der diamagnetischen Anisotropie der Aromaten, sondern auch bei der Charakterisierung der Krebskohlenwasserstoffe bewährt (35), die sämtlich kondensierte Aromaten und durchweg Anthrazen- und Phenanthrenderivate sind (Abschnitt III B).

In den Zweier-, Sechser- und Zehnergruppen ist die Dichte und damit auch die Nullpunktsenergie der *B*-Elektronen verschieden, wie schon in M. I kurz erwähnt wurde. Tabelle III der vorliegenden Arbeit zeigt, daß die Dichte im Naphthalin höher ist als im Benzol; sie wird in beiden Gruppen weiter gesteigert durch Substitution, und gerade diese führt zu bedeutsamen Effekten im chemischen, physikalischen und physiologischen Verhalten, wie wir gleich sehen werden.

Wir gehen aus von dem Zylindermodell des Benzols mit unendlich hohen und steilen Potentialwänden, wie es Fig. 3 zeigt. Die Kerne der *H*-Atome, die einen Abstand von rund 1 Å von den Kohlenstoffkernen besitzen, liegen bei dieser Näherung außerhalb des eigentlichen Zylinderkastens; ersetzen wir nun das Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe, so ist zwar der *C-C*-Abstand mit 1,42 Å um 0,42 Å größer als der *C-H*-Abstand, aber der Wirkungsradius der Methylgruppe ist mit annähernd 2 Å fast doppelt so groß als der des *H*-Atoms. Im Sinne des Kastenmodells bedeutet dies, daß der Zylinder an der Stelle des Substituenten „eingebeult", sein Volumen also verkleinert wird. Mitteln wir die „Einbeulung" über den ganzen Zylinderumfang, so erhalten wir eine Verkleinerung des Zylinderradius r_0.

Nun zeigt eine einfache Rechnung (35) mit Hilfe der Energiegleichung des Zylinders (8), daß bei einer Volumverkleinerung zwar die Gesamtenergie der *B*-Elektronen steigt, daß aber die für die Größe der Anregungsenergie maßgebende Differenz der beiden Energieniveaus $W_{012} - W_{111}$, nämlich zwischen der Energie des angeregten Zustandes und des obersten Grundzustandes abnimmt. Auf den Umstand, daß alle diese Zustände aufspalten, wollen wir zunächst nicht eingehen, sondern nur die Mittelwerte berücksichtigen.

Die Verkleinerung von r_0 durch Substitution bedeutet also: Erhöhung der Dichte und damit der Nullpunktsenergie der *B*-Elektronen, Erniedrigung der Anregungs- und damit der Aktivierungsenergie und hiermit verbunden Rotverschiebung der Absorptionsbanden im nahen Ultraviolett. Letztere macht sich besonders deutlich bei der langwelligen Bandenkante geltend, die fast bei allen Aromaten, insbesondere den Kohlenwasserstoffen durch einen scharfen und steilen Abfall ausgezeichnet ist. Wir wählen stets dieselbe Stelle: log ε in Lösung = 1,5. Aus Tabelle IV ersieht man, daß bei den einfachen Aromaten die Rotverschiebung systematisch mit der Zahl der Substituenten wächst und bei den einzelnen Substituenten um so größer wird, je größer ihre Raumerfüllung ist; die Rotverschiebung bezeichnen wir mit $D\lambda$, sie wird auf die Bandenkante des Benzols bezogen. Das Toluol z. B. mit nur einer Methylgruppe als Substituenten weist mit $D\lambda = 90$ Å eine erheblich kleinere Rotverschiebung auf als das Hexamethylbenzol mit $D\lambda = 220$ oder das Hexaäthylbenzol mit $D\lambda = 260$ Å. Das Diphenyl zeigt mit $D\lambda = 360$ Å die stärkste Rotverschiebung unter den einfachen Substitutionsprodukten des Benzols. Die Reihenfolge:

Methyl-, Äthyl-, Phenylrest

entspricht durchaus den Erfahrungen des Farbstoffchemikers; sie erhält aber durch das Kastenmodell eine verständliche Deutung unter Zuordnung bestimmter Zahlenwerte.

Tabelle IV

Name	Kante in Å	$D\lambda$	Dr_0
Benzol	2640		
Toluol	2730	90	0,037
o-Xylol	2795	155	0,06
m-Xylol	2798	158	0,061
p-Xylol	2800	160	0,061
1 2 4 5-Tetra-1-propylbenzol	2830	190	0,073
Hexamethylbenzol	2860	220	0,079
Hexaäthylbenzol	2900	260	0,093
Diphenyl	3000	360	0,121

Wir können dieser Verkleinerung des Zylinderraums durch Substitution in radialer Richtung eine mittlere Verkleinerung des Zylinderradius Dr_0 zuordnen, die sich aus Gleichung (8) und der Rotverschiebung annähernd ermitteln läßt; sie führt zu einer Verkleinerung des „Radiusmittel" und damit zu einer Abnahme der diamagnetischen Anisotropie z. B. bei den Substitutionsprodukten des Benzols. Das Anthrazen (Fig. 4)

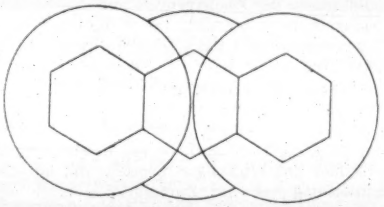


Fig. 4. Querschnitt durch den aus zwei Vollzylindern und einem Zwickel zusammengesetzten Kasten des Anthrazens (Potentialwände unendlich hoch und steil). Man sieht deutlich die Sonderstellung des Mittelkerns und die lockere Bindung seiner Zweiergruppe.

fassen wir demnach auf als bestehend aus zwei Benzolkernen, die durch zwei *CH*-Gruppen substituiert sind. Wie Fig. 4 zeigt, ist hierbei die Zweiergruppe des Mittelkerns in einem Zwickel untergebracht, so daß die beiden *B*-Elektronen von der Mitte nach außen gedrängt werden. Das macht sich röntgenographisch geltend: Wie Robertson fand (36), zeigen die Peaks an den Kohlenstoffatomen der beiden äußeren Ringe des Anthrazens eine niedrigere Elektronendichte als an den beiden Mesokohlenstoffatomen. Die Dichte der *B*-Elektronen im Mittelkern ist insbesondere dadurch erhöht, daß sie in dem Zwickel untergebracht sind, in dem das den einzelnen Elektronen zur Verfügung stehende Volumen kleiner ist als in den beiden äußeren Benzolkernen. Wir werden erwarten, daß am Mittelkern des Anthrazens die Reaktionsfähigkeit des Anthrazens besonders groß ist, da hier wegen der erhöhten Dichte und geringen Kopplung der *B*-Elektronen die Anregungsenergie besonders niedrig ist. Dies wird durch die Erfahrung bestätigt. Ähnliche Verhältnisse liegen beim Phenanthren (*b*) vor. Wir werden im nächsten Abschnitt sehen, von welch großer physiologischer Bedeutung dies ist.

Die Kopplung der beiden *B*-Elektronen des Mittelkerns des Anthrazens ist wegen der großen Entfernung im Zwickel gering; beim Anlegen eines Magnetfeldes werden sie Bahnen um das ganze Molekül beschreiben, während das Radiusmittel der Bahnen der beiden äußeren Sechsersysteme sich von denen eines zweifach orthosubstituierten Benzols (o-Xylol) kaum unterscheiden wird; durch Bildung des arithmetischen Mittels der Radiusmittel der beiden Sechser- und des Zweiersystems erhält man das Radiusmittel des Anthrazens. In dieser Weise lassen sich die Radienmittel der Aromaten auch in komplizierten Fällen verhältnismäßig einfach ermitteln und hieraus gemäß Gleichung (13) die diamagnetische Anisotropie berechnen. Man erhält ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Experiment (37), wie Tabelle V zeigt. Die experimentellen Werte sind einer kritischen Zusammenstellung von Lonsdale und Krishnan entnommen (38).

Tabelle V

Aromatische Substanz	Formel	Radienmittel Lonsdale	Radienmittel Schmidt
Benzol	C_6H_6	1,56 1,46	1,54
Durol	$C_{10}H_{14}$	1,55	1,52
Hexamethylbenzol	$C_{12}H_{18}$	1,56	1,50
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	1,53	1,47
Naphthalin	$C_{10}H_8$	1,64	1,60
Anthrazen	$C_{14}H_{10}$	1,75	1,73
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	1,67	1,67
Pyren	$C_{16}H_{10}$	1,86	1,87
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	1,72	1,74
Graphit	C_n	7,8	7,8

B. Charakterisierung der krebserzeugenden Aromaten durch die Dichteverteilung der *B*-Elektronen

Eine physiologisch wichtige Anwendung der bisherigen Überlegungen bietet die Charakterisierung der krebserzeugenden Aromaten durch die Dichteverteilung der *B*-Elektronen. Sie liefert die Grundlage für die Deutung des Mechanismus des Krebsprozesses unter dem Einfluß dieser Substanzen, die ein typisches Beispiel für die Bedeutung dieser Dichteverteilung liefern. Da ich hierüber in mehreren Arbeiten berichtet habe (39), möchte ich mich hier auf eine kurze Wiedergabe der für die vorliegende Untersuchung wichtigsten Punkte beschränken.

Durch die Arbeiten zahlreicher, insbesondere englischer und amerikanischer Forscher wie Kennaway (40), Cook (41), Fieser (42) ist bekannt, daß es eine ganze Anzahl von aromatischen Kohlenwasserstoffen gibt, mit deren Hilfe man mit Sicherheit Krebs erzeugen kann. Durch die Einwirkung dieser Stoffe auf die Haut der Versuchstiere entstehen Karzinome, subkutane Injektion führt zu Sarkomen; die erzeugten Tumoren zeigen alle Kennzeichen der Bösartigkeit; sie können von einem Tier auf das andere übertragen werden. Die Krebskohlenwasserstoffe — im folgenden kurz KK. genannt — sind

durchweg Abkömmlinge des Anthrazens (a) und Phenanthrens (b), doch ist unter den zahlreichen Vertretern dieser Gruppe nur eine sehr kleine Anzahl wirksam.

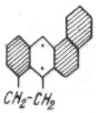
Es hat sich nun gezeigt, daß alle krebserzeugenden Aromaten, KK. und andere Substanzen, wie das leberkrebserzeugende Buttergelb

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_5.$$

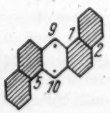
Zweiergruppen von *B*-Elektronen besitzen, die sich bei der letzten Verbindung an der Stickstoffgruppe finden. Da das Stickstoffatom sich in organischen Substanzen vielfach anders verhält als das Kohlenstoffatom, wollen wir uns der Einfachheit halber auf die auch wesentlich eingehender untersuchten KK. beschränken.

Es läßt sich nun leicht zeigen, daß alle KK. durch die Anwesenheit von solchen Zweiergruppen von *B*-Elektronen charakterisiert sind, deren Dichte nach den Ausführungen des letzten Abschnitts infolge von Substitution und der Nachbarschaft von Zehnergruppen gegenüber dem Anthrazen bzw. Phenanthren erhöht ist. Die Formelbilder (d), (e), (f) zeigen die Konstitution einiger der wichtigsten KK., während die Verbindung (g), die keine Zweiergruppe enthält, unwirksam ist.

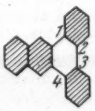
Benzpyren
sehr wirksam
(d)



Cholanthren
sehr wirksam
(e)



1, 2, 5, 6-Dibenzanthrazen, mittelwirksam
(f)



1, 2, 3, 4-Dibenzanthrazen, unwirksam
(g)

Daß die Zweiergruppe für das Zustandekommen der kanzerogenen Eigenschaften notwendig ist, geht auch daraus hervor, daß mit ihrem Verschwinden z. B. durch Hydrierung auch die krebserregende Wirkung aufhört. Nach Cook besitzt insbesondere das an den beiden Mesokohlenstoffatomen hydrierte 1,2,5,6-Dibenzanthrazen, also das 9,10-Dihydro-1,2,5,6-dibenzanthrazen im Gegensatz zum Ausgangsmaterial nur noch eine sehr geringe kanzerogene Wirkung hat; es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser geringe Rest von Aktivität auf einer geringfügigen Dehydrierung im Organismus beruht.

Gehen wir z. B. vom 1,2-Benzanthrazen aus, das als solches inaktiv ist, so erhält man einen KK. durch Substitution durch eine CH-CH-Gruppe [(d), Benzpyren], eine CH_2-CH_2-Gruppe [(e), Cholanthren], die beide an den Mesokohlenstoffatomen der Zweiergruppe und den benachbarten Kernen angreifen; auch das 10-Methyl-1,2-benzanthrazen, das 5,10-Dimethyl-1,2-benzanthrazen sowie das 9,10-Dimethyl-1,2-benzanthrazen sind kräftig aktive KK. Führt man aber an die Mesokohlenstoffatome sperrige Gruppen ein wie die Isopropylgruppe, so verschwindet der kanzerogene Charakter, ein Beweis, daß es sich hier um Wirkungen handelt, die mit der Entfernung von der Zweiergruppe rasch abnehmen.

Man sieht leicht, daß die Formeln (d) bis (f) sich auch als Phenanthrenderivate schreiben lassen; im Sinne von Ingold liegt hier also eine Elektomerie vor. Dadurch wird die Zahl der möglichen Zweiergruppen und damit die Wahrscheinlichkeit, daß eine derselben in Kontakt mit der umzuwandelnden Eiweißverbindung kommt, erhöht.

Durch die Substitution wird der den *B*-Elektronen der Zweiergruppe zur Verfügung stehende Raum verkleinert. Bei genügender Substitution wird der Schwellenwert des KK. erreicht. Einer Substitution ist gleichzusetzen der Ersatz eines äußeren Benzolkerns im Anthrazen durch einen Naphthalinkern, da die Elektronendichte im Naphthalin höher ist als im Benzol und die Dichtefunktionen am Rande übergreifen, so daß sie noch einen Beitrag zur Dichte des Raumes der Zweiergruppe liefern. Die Stellen an den Mesokohlenstoffatomen des Anthrazens oder Phenanthrens sind die aktiven Stellen des KK. Es ist offenbar nötig, daß sie in unmittelbare Berührung mit dem umzuwandelnden Stoff der zu infizierenden Zelle kommen. Als ein solcher wird eine Eiweißkette betrachtet (39).

Mit der Dichteerhöhung geht Hand in Hand die Steigerung der Nullpunktsenergie der *B*-Elektronen des KK., damit verbunden ist eine Erniedrigung der Anregungsenergie, die sich in einer Verringerung der Aktivierungswärme und in einer Rotverschiebung der ultravioletten Banden äußert. So fand Norman Jones (43), daß diejenigen Abkömmlinge des 1,2-Benzanthrazens, die wie das Benzpyren, Methylcholanthren, 9,10-Dimethyl-1,2-benzanthrazen typische KK.

sind, auch von allen untersuchten Derivaten des 1,2-Benzanthrazens die stärkste Rotverschiebung aufweisen. Obschon diese Rotverschiebung sich in mäßigen Grenzen hält (50—95 Å) und somit Energiewerten von nur wenigen kcal entspricht, kann sich dies doch erheblich in der Reaktionsgeschwindigkeit eines langsam verlaufenden Prozesses, wie es der Krebsprozeß ist, geltend machen; dies wurde bereits gezeigt (39).

Der KK. ist also im wesentlichen durch seine relativ leichte Anregbarkeit charakterisiert. Die niedrigste Energie, die zur Anregung benötigt wird, entspricht beim gelösten KK. einem Wellenbereich um 3900 Å, also etwa 3,2 eV. Es ist anzunehmen, daß diese Energie bei der Adsorption an Körpersubstanz noch weiter erniedrigt wird, wie dies O. Warburg beim Alloxazin nachgewiesen hat (44). Da in angeregten Zuständen ungekoppelte Valenzelektronen vorhanden sind, die, wie Keevil gezeigt hat (45), Elektronenaffinität besitzen, so beruht hiernach die Wirksamkeit des KK. auf der Elektronenaffinität seines relativ leicht herstellbaren angeregten Zustandes, der den Quantensprung im Nachbarmolekül erniedrigt; ein solches Molekül sei z. B. ein Eiweißmolekül im Zellverband.

Die weitere Deutung des Mechanismus des Krebsprozesses wurde auf Grund der Spaltungsregel gegeben; wir können hierauf hier nicht eingehen, möchten aber hervorheben, daß hier wie so oft im Laufe dieser Untersuchungen (vgl. auch M. I) die Bedeutung der Spaltungsregel hervortritt, die auf den Wigner-Seitz-Effekt zurückgeführt wurde.

Mit Hilfe des Kastenmodells gelingt es auch, die optischen Eigenschaften der einfachen Aromaten näherungsweise richtig zu beschreiben (35).

IV. Wellenmechanische Behandlung des aromatischen Problems; Valenzstrichchemie

Bei der Untersuchung der Eigenfunktionen der Atome: $\psi(x_1\sigma_1, x_2\sigma_2, \ldots)$ werden allgemein nur die Elektronen mit nicht kompensiertem Spin, also die Valenzelektronen berücksichtigt; hier stehen die $x_1, x_2 \ldots$ für die sämtlichen Koordinaten x_1, y_1, z_1 usw., während die σ die Spinrichtungen darstellen. Die Berechtigung zu diesem Verfahren liegt darin, daß die Elektronen der inneren Schalen, wenn sie wie in den hier betrachteten Fällen abgeschlossen sind, in so tiefen Potentialmulden stecken, daß die Wahrscheinlichkeit, daß sie aus ihnen herauskommen, vernachlässigbar klein ist. Bei der Untersuchung der Eigenfunktionen der Valenzelektronen der Aromaten sind wir in Übereinstimmung mit E. Hückel (32) noch einen Schritt weitergegangen: es werden nur die B-Elektronen für die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Aromaten verantwortlich gemacht. In der Tat läßt sich aus den mit Hilfe des Kastenmodells ermittelten Dichtefunktionen der B-Elektronen der Aromaten die diamagnetische Anisotropie ermitteln und eine Charakterisierung der KK. geben, wie in Abschnitt III gezeigt wurde.

Die Berechtigung der Abtrennung der A- von den B-Elektronen ergibt sich aus ihren Dichte- und Energieverhältnissen.

Die mittlere Dichte der A-Elektronen erhält man aus der röntgenographisch ermittelten Dichteverteilung; beim Anthrazen z. B. folgt aus den Messungen von Robertson (36), daß sie mehrere A-Elektronen je Å^3 beträgt, wenn man die Dichte der in unmittelbarer Nähe des Kerns befindlichen K-Elektronen, die besonders groß ist, in Abzug bringt. Dagegen beträgt die mittlere Dichte der B-Elektronen des Anthrazens nach Tabelle III nur 0,16 je Å^3, also über eine Zehnerpotenz weniger; dem entspricht ein erheblicher Unterschied in den Nullpunktsenergien. In dem dünnen Schleier der kernfernen B-Elektronen spielen sich alle für den Chemiker wichtigen Ereignisse der Aromaten ab. Es ist daher gerechtfertigt, den Wellenfunktionen der A- und B-Elektronen zwei verschiedene Schrödingergleichungen zuzuordnen: während für die A-Elektronen das Potential annähernd nach $1/r$ verläuft, gilt für die B-Elektronen $V = \text{konst.}$ Daß diese fundamentale Annahme weitgehend für die aromatische Reihe zutrifft, zeigt die gute Übereinstimmung der theoretischen Werte mit den experimentellen.

Die einfachste und anschaulichste Art der Behandlung der B-Elektronen, die im Graphit mit den Leitungselektronen identisch sind, ist die wellenmechanische im Sinne von Sommerfeld. Sie führt in erster Näherung zu sehr einfachen Differentialgleichungen und zum Kastenmodell. Diese Methode wurde hier angewandt und ist gerade hier vollauf berechtigt, weil die B-Elektronen der Aromaten, wie gezeigt, weitgehend als „frei" behandelt werden dürfen. Daß die These der „Freiheit" der B-Elektronen in den Aromaten indes nur in erster Näherung gilt, zeigt die erhebliche Beeinflussung der A- durch die B-Elektronen, wie sie in der Spaltungsregel und in den Bindungsenergien der Aromaten zum Ausdruck kommt (Abschnitt I und II). Der relativ komplizierte Bau insbesondere der kondensierten Aromaten bedingt naturgemäß eine weitere Ausbildung des einfachen Metallkastens von Sommerfeld, in den die Leitungselektronen „hineingeschüttet" werden.

Die wellenmechanische Betrachtungsweise der Aromaten unter Anwendung „künstlicher Grenzbedingungen" ist durchaus nicht die einzige Methode zur Untersuchung der Aromaten; viel älter ist die von E. Hückel (32) benützte Störungsrechnung, während die vorliegende Untersuchung im Gegensatz hierzu davon ausgeht, daß die Wechselwirkung zwischen den B-Elektronen untereinander, mit den Kernen und den anderen Elektronen wegen ihrer „Freiheit" in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Die Einfachheit der Rechnung, die man auf diese Weise erzielt, macht das Kastenmodell der Aromaten insbesondere für den praktischen Gebrauch sehr geeignet. Es ist der Vorteil der hier angewandten, mehr elementaren Theorie, daß sie zahlenmäßig bestimmte Resultate ergibt, die mit der Erfahrung verglichen werden können, während die verfeinerte wellenmechanische Theorie oft nur qualitative Resultate liefert (46).

Auf eine weitere Betrachtungsweise, die an die Valenzstriche des Chemikers anknüpft und die in den letzten Jahren namentlich von Pauling entwickelt worden ist (47), wollen wir kurz hinweisen.

In einem bemerkenswerten Aufsatz über chemische Bindung und Quantenmechanik hat Born (48) der theoretischen Physik die Aufgabe gestellt, ein Äquivalent der Valenzstrichchemie zu entwickeln; er glaubt dies in der Gruppentheorie von Weyl (49) gefunden zu haben. Pauling benützt in seinen Arbeiten die kanonischen Strukturen von Rumer (50), die auf die Weylschen Überlegungen basiert sind. Die Zahl Z der kanonischen Strukturen oder Mesomeren ist gegeben durch die Formel:

$$Z = \frac{(2n)!}{n!\,(n+1)!},$$

wo $2n$ die stets gerade Anzahl der B-Elektronen der Aromaten ist. Der Wert von Z ist beim Benzol 5 ($2n = 6$), beim Naphthalin 42 ($2n = 10$), beim Anthrazen 429 ($2n = 14$) und beim Dibenzanthrazen 58786 ($2n = 22$). Man sieht, daß die Zahl der Mesomeren mit wachsendem $2n$ sehr rasch so groß wird, daß mit ihr nichts mehr anzufangen ist. Es ist offensichtlich viel einfacher, statt mit 58786 Mesomeren mit „freien" B-Elektronen zu rechnen.

In Abschnitt II wurde gezeigt, daß die Erhöhungen bzw. Erniedrigungen der Werte des Abstandes und der Bindungsenergie in Aromaten auf die Spaltungsregel zurückzuführen sind, die ihrerseits wieder auf dem Wigner-Seitz-Effekt beruht, der die Wahrscheinlichkeit angibt, zwei Elektronen gleichen oder entgegengesetzten Spins in bestimmten Entfernungen voneinander anzutreffen. Pauling hat bekanntlich den Überschuß an Bindungsenergie, der sich bei den Aromaten gegenüber den Bindungsenergien der aliphatischen Bindungen findet, auf quantenmechanische Resonanz von Valenzbildern (Mesomeren) zurückgeführt (47, 51). Auf die Bedenken, die sich gegen die Anwendung der These von der Resonanz von Valenzbildern erheben, wollen wir nicht eingehen; man sieht aber sofort, daß die Paulingsche Formulierung nur einen Teil des Phänomens erfaßt. Denn es tritt ja nicht nur Erhöhung der Bindungsenergie der den aromatischen Kohlenstoffatomen benachbarten Bindungen, sondern auch Erniedrigung bei den nächstfolgenden ein. Deshalb erscheint das hier vorgeschlagene Modell dem von Pauling überlegen.

Literaturverzeichnis

1) O. Schmidt, Physik. Zeitschr. **42**, 36, 1941.
2) F. London, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1931.
3) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze, Teil VII, 1927.
4) Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, IV, 4. Teil, S. 8, 1934.
5) a) W. Meißner, H. Franz und H. Westerhoff, Ann. d. Phys. (5) **13**, 559, 1932.
   b) K. Steiner und P. Graßmann, Sammlung Vieweg, H. 112, 1937.
6) H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, S. 115, 1936. Z_{eff} nach optischen Methoden bestimmt.
7) N. F. Mott und H. Jones, Theory of properties of metals and alloys, S. 53 und 315, Oxford 1936.
8) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **48**, 73, 1928.
9) U. Hofmann und F. Sinkel, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **245**, 85, 1940.
10) O. Schmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. **43**, 853, 1937.
11) E. Wigner und F. Seitz, Phys. Rev. **43**, 804, 1933; **46**, 509, 1934; F. Seitz, Phys. Rev. **47**, 400, 1935.
12) H. A. Stuart, Molekülstruktur, S. 79 (Kernabstände), S. 349 (Bindungsenergien), 1934.
13) Fußnote 5b, S. 29.
14) O. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **47**, 1, 1940, insbesondere S. 46.
15) F. Pockels, Partielle Differentialgleichung, § 11, S. 167ff., 1891.
16) O. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **39**, 74ff., 1938.
17) Fußnote 14, S. 18.
18) O. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **39**, 73, 1938, **47**, 17 (1940).
19) W. C. Price und R. W. Wood, Journ. Chem Physics **3**, 439, 1935.
20) Fußnote 14, S. 16ff.
21) Fußnote 14, S. 5.
22) Handbuch der Physik, XXIV/2, S. 1004.
23) J. Kaplan, Phys. Rev. **35**, 957, 1930.

24) R. T. Birge, Trans. Farad. Soc. **25**, 707, 1929.
25) L. Pauling, Journ. Chem. Physics **4**, 676, 1936.
26) Fußnote 14, S. 37 ff.
27) Fußnote 7, S. 140.
28) E. C. Stoner, Proc. Leeds phil. and lit. Soc. **1**, 484, 1929.
29) O. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **39**, 60, 1938; O. Schmidt und H. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **44**, 185, 1939.
30) H. Vollmann, H. Becker und M. Corell, Lieb. Ann. Chem. **531**, 1, 1937.
31) O. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **42**, 83 (insbesondere Abschnitt III), 1939.
32) E. Hückel, Zeitschr. f. Phys. **70**, 204, 1931.
33) W. Kossel, Ann. d. Phys. (4) **49**, 229, 1916.
34) G. N. Lewis, Valenz und Bau der Atome und Moleküle, Vieweg, 1927.
35) O. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **74**, 97, 1941.
36) J. M. Robertson, Proc. Roy. Soc. London (A) **140**, 79, 1933.
37) Fußnote 14, S. 46.
38) K. Lonsdale und K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A) **156**, 609, 1936.
39) O. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **42**, 83, 1939; **44**, 194, 1939; Naturwiss. **29**, 146, 1941; Tumori 1941 im Druck.
40) E. L. Kennaway und J. Hieger, Brit. med. Journ. **1**, 1044, 1930; E. L. Kennaway und N. M. Kennaway, Acta internat. Union against Canc. **2**, 101, 1937.
41) J. V. Cook, zahlreiche Veröffentlichungen, z. B. Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **69**, 38, 1936.
42) L. F. Fieser, zahlreiche Veröffentlichungen, z. B. Amer. Journ. Canc. **34**, 37, 1938.
43) R. Norman Jones, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 148, 1940.
44) O. Warburg, Ergebn. Enzymforsch. **7**, 224, 1938.
45) N. B. Keevil, Journ. Amer. chem. Soc., z. B. **59**, 2104, 1937.
46) Vgl. A. Sommerfeld und B. W. Bartlett, Physik. Zeitschr. **36**, 894, 1935
47) L. Pauling, Journ. Chem. Physics **1**, 280, 1933; Nature of chemical bond, Ithaca, New York 1939; Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe **3**, 215, 1939.
48) M. Born, Ergebn. d. exakten Naturwiss. **10**, 387, 1931.
49) H. Weyl, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., S. 285, 1930; S. 33, 1931.
50) G. Rumer, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl., S. 337, 1932.
51) A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik I, S. 394, 1938.

Ziegelhausen b. Heidelberg, im Juli 1941.

(Eingegangen 17. Juli 1941)

Zur Messung von Phasendifferenzen mit dem Sénarmontschen Kompensator

Von Fritz Gabler und Paul Sokob

§ 1

Der $\lambda/4$-Plattenkompensator oder, wie er wohl stets genannt wird, Sénarmontsche Kompensator (S. K.), ist eine der ältesten Vorrichtungen zur Messung kleiner Phasendifferenzen. In Verbindung mit einer geeigneten Halbschattenanordnung weist er eine Empfindlichkeit auf, wie sie nur von den besten sonst noch gebräuchlichen Kompensatoren (z. B. nach Brace oder Szivessy und Dierkesmann) erreicht wird.

Wir haben vor einiger Zeit die Theorie dieses Kompensators ausführlich dargelegt[1]). Dabei gingen wir von einer Bedingung aus, die für den S. K. kennzeichnend ist: durch geeignete Justierung von zu messender Platte (P_1) und einer zweiten, passend ausgewählten, der sog. Kompensatorplatte (P_2) soll die Bestimmung einer Doppelbrechung auf eine Drehungsmessung zurückgeführt werden. Zu diesem Zweck ist die Anordnung bekanntlich wie folgt zu treffen:

Vom Polarisator im Azimut Null kommend, fällt ein Parallelstrahlenbündel linear polarisierten Lichtes auf die im Azimut $\varphi_1 = \pi/4$ befindliche Platte P_1 der Phasendifferenz δ_1. Aus ihr tritt elliptisch polarisiertes Licht aus; die Achsen der Schwingungsellipse schließen mit den Hauptschwingungsrichtungen von P_1 einen Winkel von 45° ein, besitzen also selbst das Azimut Null bzw. $\pi/2$. Der Strahl durchläuft nun weiter die im gleichen Azimut befindliche Platte P_2 mit der Phasendifferenz $\delta_2 = \pi/2$ ($\varphi_2 = 0$ oder $\pi/2$), wodurch aus der elliptischen Schwingung wieder eine linear polarisierte gemacht wird, deren Azimut $\sigma = \pm \frac{\delta_1}{2}$ ist. Es läuft damit die Bestimmung von δ_1 tatsächlich auf die Messung des Azimutes einer linear polarisierten Schwingung hinaus. Ein Halbschattenanalysator, z. B. ein Schönrocksches Prisma erlaubt diese Größe σ als sog. Halbschattenazimut mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

In der schon genannten Arbeit konnten wir weiter zeigen, daß Fehler in der angegebenen Justierung oder Abweichungen der Kompensatorplattendicke vom Sollwert $\lambda/4$ die Lage des Halbschattenazimutes σ und damit das Meßergebnis nur unwesentlich beeinflussen, solange

1) F. Gabler und P. Sokob, Zeitschr. f. Instr.-Kunde **58**, 301, 1938, im folgenden mit Arbeit I bezeichnet.

die Abweichungen klein bleiben[2]). Diese lassen sich im übrigen, wenn nötig, einfach in Rechnung stellen. Ist z. B. die Phasendifferenz der Kompensatorplatte $\delta_2 = \pi/2 + \delta_2'$, so berechnet man

$$\operatorname{tg} 2\sigma = \pm \cos \delta_2' \operatorname{tg} \delta_1. \qquad (1)$$

Dabei gilt das obere Vorzeichen für $\varphi_2 = \pi/2$, das untere für $\varphi_2 = 0$.

§ 2

Wir haben ferner einen Umstand erörtert, der, außer acht gelassen, erhebliche Fehler verursachen kann[3]). Beim Lichtdurchgang durch Medien mit verschiedenen Brechungsquotienten treten an den Trennungsflächen immer Reflexionen auf. Sowohl das Experiment als auch die Rechnung zeigen, daß diese Reflexionen den Polarisationszustand einer eine Kristallplatte senkrecht durchsetzenden Lichtwelle unter Umständen stark beeinflussen können. Es sei $\delta_i = \delta_{i2} - \delta_{i1}$ die Phasendifferenz der betreffenden, an beliebiger Stelle im Strahlengang befindlichen Platte, die sie zeigen würde, wären keine Reflexionen vorhanden[4]). Berücksichtigt man aber diese Reflexionen, so wirkt dieselbe Platte mit der Phasendifferenz $\chi_i = \chi_{i2} - \chi_{i1}$, gegeben durch

$$\sin \chi_i = \frac{1 - r_i^2}{\sqrt{(1 + r_i^2 - 2 r_i \cos 2\delta_{i1})\,(1 + r_i^2 - 2 r_i \cos 2\delta_{i2})}} \sin \delta_i \qquad (2)$$

χ_i nannten wir deshalb die „wirksame" Phasendifferenz. In der Formel (2) bedeuten δ_{i2} bzw. δ_{i1} die Phasenänderungen, welche die ordentliche bzw. außerordentliche Welle beim einmaligen Durchlaufen der Kristallplatte vom Reflexionsvermögen r_i erfährt. Entsprechend sind χ_{i2} bzw. χ_{i1} die Phasenänderungen, die beim Berücksichtigen der vielfachen Reflexionen zustande kommen. Eine später noch benötigte Abkürzung führen wir schon jetzt mit

$$q_i^2 = \frac{1 + r_i^2 - 2 r_i \cos 2\delta_{i1}}{1 + r_i^2 - 2 r_i \cos 2\delta_{i2}} \qquad (3)$$

ein.

Es lag nahe, die Formeln für den S. K. unter Berücksichtigung der Reflexionen an der Kompensatorplatte neuerlich durchzurechnen. Der einigermaßen umständliche Rechnungsgang führt zu überraschend einfachen Ergebnissen, die sich wie folgt kurz zusammenfassen lassen[5]):

Nehmen wir vorschriftsmäßige Justierung des Kompensators an ($\varphi_1 = \pi/4$ und z. B. $\varphi_2 = \pi/2$), lassen aber aus Gründen der Allgemeinheit eine Abweichung $\delta\chi_2$ der wirksamen Phasendifferenz χ_2 der Kompensatorplatte von $\pi/2$ zu, so findet man für das Halbschattenazimut σ_1 anstatt Gleichung (1):

$$\operatorname{tg} 2\sigma_1 = \frac{\cos \delta\chi_2 \sin \delta_1}{x_2 + y_2 \cos \delta_1}, \qquad (4a)$$

worin x_2 und y_2 durch

$$x_2 = {}^1/_2 \left(q_2 - \frac{1}{q_2}\right) \quad \text{und} \quad y_2 = {}^1/_2 \left(q_2 + \frac{1}{q_2}\right) \qquad (5)$$

definiert sind. Auch bei bekanntem $\delta\chi_2$ ist es wegen des Auftretens dieser beiden unbekannten Größen nicht möglich, aus Gleichung (4a) das gesuchte δ_1 zu berechnen[6]). Doch schaffen wir leicht eine zweite Beziehung von der Art der Gleichung (4a) herbei, indem wir die Kompensatorplatte in ihrer Ebene um 90° drehen (also ins Azimut $\varphi_2 = 0$ bringen) und eine neuerliche Halbschatteneinstellung, diesmal auf das Azimut σ_2, vornehmen. Es ergibt sich:

$$\operatorname{tg} 2\sigma_2 = \frac{\cos \delta\chi_2 \sin \delta_1}{x_2 - y_2 \cos \delta_1}. \qquad (4b)$$

Der Vergleich von Gleichung (4a) und (4b) läßt die Wirkung der Reflexionen sehr deutlich erkennen: während ohne sie stets $|\sigma_1| = |\sigma_2| = \sigma$ war [vgl. Gleichung (1)], die beiden Halbschattenazimute also zur Nullstellung symmetrisch lagen, ergibt sich jetzt eine Unsymmetrie in beiden Einstellungen.

Unter der Voraussetzung kleiner $\delta\chi_2$ kann man nun die Gleichungen (4a) und (4b) zur Beziehung

$$\operatorname{tg}(\sigma_1 - \sigma_2) = y_2 \cos \delta\chi_2 \operatorname{tg} \delta_1$$

2) Allerdings hat man es dann nicht mehr mit der „klassischen" Anordnung zu tun. Denn das aus der Platte 2 tretende Licht ist dann nach einer sehr gestreckten Ellipse polarisiert. Praktisch ist aber dieser Fall aus naheliegenden Gründen womöglich wichtiger als der klassische.

3) F. Gabler und P. Sokob, Zeitschr. f. Phys. **116**, 47, 1940, im folgenden mit Arbeit II bezeichnet.

4) Die hier durchgeführte Indizierung wollen wir auch weiterhin beibehalten: der erste (bzw. der alleinstehende) Index i bezieht sich auf die i-te Platte im Strahlengang, während der zweite zwischen ordentlicher und außerordentlicher Welle unterscheidet.

5) F. Gabler und P. Sokob, Zeitschr. f. Instr.-Kunde **61**, Heft 9, 1941, im folgenden mit Arbeit III bezeichnet.

6) Man könnte zunächst daran denken, x_2 und y_2 aus q_2 zu ermitteln, das, wie in Arbeit III gezeigt wurde (vgl. auch: G. Bruhat und P. Grivet, Rev. d'opt. **14**, 217 u. 354, 1935), experimentell bestimmbar ist. Doch ist einzusehen, daß die Sicherheit des so gewonnenen Wertes q_2 nicht ausreicht, um die in Gleichung (4a) und (4b) erforderliche Genauigkeit zu erzielen.

zusammenfassen. Da überdies meist γ_2 sehr nahe an 1 liegt, ist auch mit sehr guter Annäherung

$$\operatorname{tg}(\sigma_1 - \sigma_2) = \cos\delta\chi_2 \cdot \operatorname{tg}\delta_1 \qquad (6)$$

in völliger Analogie zu Gleichung (1). Deshalb ist auch das eben beschriebene Meßverfahren, trotz Rücksichtnahme auf die Reflexionen, demjenigen ganz ähnlich, das man einschlägt, wenn man die Reflexionen nicht beachtet. Man hat bloß zwei Einstellungen (σ_1 und σ_2) anstatt einer (σ) zu machen und aus den Beträgen der zugehörigen Ablesungen das Mittel zu bilden. Es ist dies ein bemerkenswertes und in meßtechnischer Hinsicht äußerst erfreuliches Verhalten, das man aber keineswegs von vornherein erwarten durfte.

§ 3

Das bisher Gesagte überzeugt uns von der Notwendigkeit, die Reflexionen an der Kompensatorplatte in Rechnung zu stellen. Folgerichtig sollten daher auch die Reflexionen an der ersten zu messenden Platte Berücksichtigung finden. Ist dies möglich?

Eine ausführliche Rechnung vermittelt uns zunächst die Erkenntnis, daß wir von jenem Kunstgriff nichts erhoffen dürfen, der die an der Kompensatorplatte auftretenden Reflexionen erfaßte. Es hat keinen Zweck, die Platte 1 einmal im Azimut $\pi/4$ und das andere Mal um 90° verdreht, im Azimut $-\pi/4$ auszumessen!

Um das zu zeigen, berechnen wir nach Gleichung (5) der Arbeit III die Halbschattenazimute für folgende Justierungskombinationen:

Halbschattenazimut σ_{11} für $\varphi_1 = \pi/4$ und $\varphi_2 = \pi/2$,
Halbschattenazimut σ_{12} für $\varphi_1 = -\pi/4$ u. $\varphi_2 = \pi/2$,
Halbschattenazimut σ_{21} für $\varphi_1 = \pi/4$ u. $\varphi_2 = -\pi/2$,
Halbschattenazimut σ_{22} für $\varphi_1 = -\pi/4$ und $\varphi_2 = -\pi/2$.

Man findet[7]):

$$\operatorname{tg} 2\sigma_{11} = \frac{-x_1 \sin\delta\chi_2 - \sin\chi_1 \cos\delta\chi_2}{-x_2 y_1 + y_2 \cos\chi_1}; \qquad \operatorname{tg} 2\sigma_{12} = \frac{-x_1 \sin\delta\chi_2 + \sin\chi_1 \cos\delta\chi_2}{-x_2 y_1 - y_2 \cos\chi_1}$$

$$\operatorname{tg} 2\sigma_{21} = \frac{x_1 \sin\delta\chi_2 - \sin\chi_1 \cos\delta\chi_2}{-x_2 y_1 - y_2 \cos\chi_1}; \qquad \operatorname{tg} 2\sigma_{22} = \frac{x_1 \sin\delta\chi_2 + \sin\chi_1 \cos\delta\chi_2}{-x_2 y_1 + y_2 \cos\chi_1} \qquad (7)$$

so daß immer

$$\operatorname{tg} 2\sigma_{11} = -\operatorname{tg} 2\sigma_{22} \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} 2\sigma_{12} = -\operatorname{tg} 2\sigma_{21}$$

ist. Verdrehen der Platte 1 liefert also keine grundsätzlich neuen Azimute σ_{12} und σ_{22}; sie

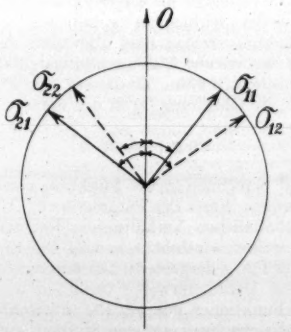


Fig. 1. Lage der Halbschattenazimute.

liegen vielmehr spiegelbildlich zu den schon durch Verdrehen der Kompensatorplatte um 90° gefundenen Azimuten σ_{11} und σ_{21}!

Dieses durch die Fig. 1 gekennzeichnete Verhalten ist auf die besonderen Orientierungsverhältnisse unserer Plattenkombination zurückzuführen, und zwar völlig unabhängig davon, ob Platte 1 Reflexionen zeigt oder nicht. Daher ist es auf solche Weise grundsätzlich nicht möglich, den Einfluß der Reflexionen an dieser Platte zu ermitteln. Darüber hinaus erlauben die Gleichungen (7) aber nicht einmal die Berechnung von χ_1! Die Kenntnis dieser Größe vermittelt uns vielmehr ein anderer und recht einfacher Weg.

Die Justierung $\varphi_1 = \pm\pi/4$ hat, um es nochmals hervorzuheben, den Zweck, der Schwingungsellipse des aus der ersten Platte austretenden Lichtes eine von der zu messenden Phasendifferenz unabhängige Orientierung (unter einem Winkel $\xi = 45°$ gegen die Hauptschwingungsrichtungen) zu erteilen. Tatsächlich ist dies aber nur erreicht, wenn die Reflexionen unerheblich sind! Denn allgemein ist

$$\operatorname{tg} 2\xi = \frac{2 q_1 \operatorname{tg}\varphi_1}{1 - q_1^2 \operatorname{tg}^2\varphi_1} \cdot \cos\chi_1, \qquad (8)$$

also ξ nur dann konstant gleich 45°, wenn $q_1 = 1$ ist[8]). Ansonsten bleibt die Lage der Schwingungsellipse mit der Phasendifferenz veränderlich, so als wäre die Platte 1 falsch justiert. Diese Wirkung der Reflexionen macht man jedoch durch

7) Die Bildung von x_1 und y_1 geschieht analog zu der Gleichung (5), aber in bezug auf Platte 1.

8) Dies ermöglicht übrigens einen einfachen Nachweis, ob in einem bestimmten Fall mit Wirkungen der Reflexionen zu rechnen ist oder nicht.

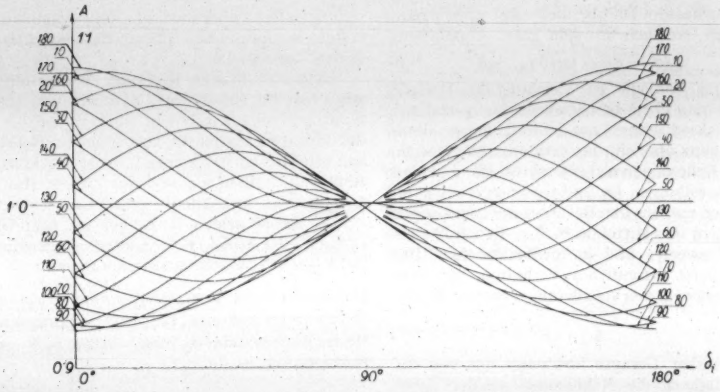


Fig. 2. Das Verhältnis $A = \frac{\sin \chi_i}{\sin \delta_i}$ als Funktion der Phasendifferenz. Die bei jeder Kurve der Schar angeschriebene Zahl gibt den Wert des Parameters δ^0_{i1} an.

Abändern der scheinbar falschen Justierung unschädlich, indem man φ_1 nicht gleich 45°, sondern

$$\varphi_1 = \operatorname{arctg}\left(\frac{1}{q_1}\right)$$

wählt[9]). Dann bleibt nach Gleichung (8) ξ wieder konstant gleich 45°.

Die Justierung der Kompensatorplatte wird also auf die Ellipsenachsen und nicht auf die Hauptschwingungsrichtungen der Platte 1 bezogen. Dann berechnet man χ_1 analog zu Gleichung (6) aus

$$\operatorname{tg}(\sigma_1 - \sigma_2) = \cos\delta\chi_2 \cdot \operatorname{tg}\chi_1,$$

denn wir haben Justierungsverhältnisse geschaffen, als ob die Schwingungsellipse aus einer nicht reflektierenden Platte der Phasendifferenz χ_1 im Azimut $\pm \pi/4$ käme.

Fragen wir nun weiter nach der wahren Phasendifferenz δ_1 der Platte P_1, so müssen wir die Unmöglichkeit einsehen, sie mit Hilfe nicht nur des Sénarmontschen, sondern eines beliebigen Kompensators zu bestimmen. Grundsätzlich ist ja der Kompensator nur in der Lage, die Analyse einer elliptischen Schwingung vorzunehmen, die in den von uns betrachteten Fällen aus der Platte P_1 austritt. Aus der Elliptizität dieser Schwingung ist bei bekannten Orientierungsverhältnissen nur dann ein Rückschluß auf δ_1 möglich, wenn P_1 nicht reflektiert, die Platte also durch Angabe eines einzigen Parameters, nämlich δ_1, gekennzeichnet ist. Treten aber Reflexionen auf, so ist (vgl. Arbeit II) P_1 durch zwei Parameter, q_1 und χ_1, charakterisiert und es bedarf des eben beschriebenen Kunstgriffes in der Justierung, um wenigstens χ_1 zu bestimmen. Da χ_1 [nach Gleichung (2)] nicht nur von r_1 und der Differenz $\delta_1 = \delta_{12} - \delta_{11}$, sondern in allgemeinerer Weise von den drei Größen r_1, δ_{12} und δ_{11} abhängt, kann auch bei bekanntem Reflexionsvermögen die wahre Phasendifferenz δ_1 nicht aus der „wirksamen" χ_1 berechnet werden.

Immerhin vermag man allgemein zu überblicken, um wieviel δ_i sich schlimmstenfalls von χ_i unterscheiden kann. Zu diesem Zweck schreiben wir die Gleichung (2) in der Form

$$\sin\chi_i = A \sin\delta_i$$

auf und berechnen A als Funktion von δ_i für verschiedene Werte des Parameters δ_{i1}. Um den durchschnittlichen Verhältnissen Rechnung zu tragen, wählen wir dabei $r_1 = 0{,}04$. Das Ergebnis ist in der Fig. 2 dargestellt. Die Kurven für verschiedene Parameterwerte verlaufen als periodische Funktionen von $2\delta_i$ alle innerhalb eines zur Abszissenachse parallelen Streifens zwischen $A = 0{,}92$ und $1{,}08$, den sie, mit einer Einschnürung in der Nähe von $\delta_i = (2n+1)\cdot\pi/2$, dicht erfüllen. Nimmt man das gemessene χ_i einfach für δ_i, so können daher, je nach Größe von δ_{i1}, Fehler zwischen rund plus und minus 8 v. H. entstehen. Insbesondere gibt es bei jeder Platte beliebiger Phasendifferenz Werte δ_{i1}, für welche dieser Fehler ε praktisch verschwindet.

9) Dieser Einstellwinkel ist erreicht, wenn aus der $\lambda/4$-Platte linear polarisiertes Licht austritt.

δ_i^0	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180
ε	6,1	4,4	2,2	−0,2	−2,6	−4,5	−5,9	−6,7	−6,7	−5,9	−4,5	−2,6	−0,2	2,2	4,4	6,1	7,0	7,0	6,1

Greifen wir z. B. eine Platte von $\delta_i = 30°$ $\left(\frac{\lambda}{12}\right)$ heraus, so gibt die folgende Tabelle ε in Hundertteilen von δ_i an.

Der Fehler kann in diesem Falle höchstens 7 v. H. betragen, ergibt sich aber zu Null, wenn zufällig δ_{i1} ungefähr 30° oder 150° war. Mit wachsender Phasendifferenz δ_i gestalten sich die Verhältnisse hinsichtlich der Maximalfehler immer günstiger, bis sich schließlich bei δ_i nahe an $\pi/2$ χ_i und δ_i praktisch nicht mehr unterscheiden.

Trotzdem darf auch an Kristallplatten, für welche $\chi_i = \delta_i$ ist (also z. B. für Viertelwellenlängenplättchen), die Wirkung der Reflexionen nicht übersehen werden. Wir sahen dies bereits am Verhalten der Kompensatorplatte aus den Gleichungen (4a) und (4b). Es bleibt nämlich, auch wenn $A = 1$ gilt, immer q_i von 1 verschieden, wodurch, wie wir in Arbeit II hervorgehoben haben, Dichroismus vorgetäuscht wird.

Wien, im Juli 1941. Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 24. Juli 1941)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate. 2., völlig neubearbeitete Auflage. Gr.-8°, VII und 826 Seiten. Mit 653 Abbildungen. Leipzig 1941. Johann Ambrosius Barth. Brosch. RM 54.—, geb. RM. 56.70.

Bei der normalen Ausbildung der Naturwissenschaftler wird im allgemeinen nur eine relativ geringe Kenntnis von Silikaten und ihren Eigenschaften vermittelt. Das liegt zum Teil einerseits natürlich daran, daß es unmöglich ist, sich mit allen Dingen gleich intensiv zu beschäftigen, andererseits aber auch daran, daß erst durch die Forschungen der letzten Jahrzehnte – insbesondere durch die Unterstützung röntgenographischer Methoden – Prinzipien aufgefunden wurden, mit deren Hilfe die frühere Fülle von Einzelbeobachtungen unter einheitlichen Gesichtspunkten gesichtet und geordnet werden konnte.

Daher werden viele, die dieses Buch in die Hand nehmen, erstaunt sein über die Systematik, mit der heute das umfangreiche Gebiet der Silikatchemie behandelt werden kann. Alle aber werden die meisterhafte Art bewundern, mit welcher der Verfasser dem Leser neben den großen Zusammenhängen die vielseitigen Fragestellungen und Probleme nahebringt, welche die Beschäftigung mit den Silikaten einerseits wissenschaftlich so reizvoll, andererseits technisch so notwendig machen.

Straffe Gliederung, unkomplizierte Ausdrucksweise und anschauliches Abbildungsmaterial machen das Werk trotz seiner 800 Seiten nicht zu einem „Wälzer", sondern zu einem leicht lesbaren Buch; sei es, daß man größere Gebiete durchstudieren will, sei es, daß man sich schnell über Einzelfragen orientieren will. Eine erstaunliche Vollständigkeit im Anführen der wesentlichen in- und ausländischen Literatur, objektiv und kritisch verarbeitet, machen das Werk zu einem zuverlässigen Führer durch das gesamte Gebiet der Silikatforschung. Gelegentliche Besprechung von Eigenschaften nichtsilikatischer Stoffe erlaubt Vergleiche mit anderen Stoffklassen und bringt theoretische Erörterungen von Erscheinungen, welche nicht auf Silikate beschränkt sind bzw. im jeweiligen Zusammenhange von allgemeiner Bedeutung sind.

Der Verfasser schreibt im Vorwort, er sei sich bewußt, daß das Buch noch verbesserungsfähig sei. Referent glaubt, dem entschieden widersprechen zu müssen. Sicherlich wird der eine oder andere in seltenen Fällen eine andere Darstellung oder Ausführlichkeit des Gebotenen wünschen. Das spielt aber für die Gesamtanlage und für den Gesamtinhalt des Werkes überhaupt keine Rolle. Allerdings wäre es dem Referenten sympathischer, wenn die Beschreibung gewisser Mischkristalle in anderer Weise gegeben worden wäre. Daß z. B. der SiO_2-Überschuß im Nephelin ($NaAlSiO_4$) als Aufnahme von Albitmolekül ($NaAlSi_3O_8$) in fester Lösung bezeichnet wird, könnte nach Meinung des Referenten zu falschen Vorstellungen über die Existenz von Molekülen Anlaß geben. Auch würde es vielleicht manchem willkommen sein, einige besonders wichtige Kristallstrukturen noch ausführlicher beschrieben zu finden, eventuell unter Verzicht auf die Beschreibung von weniger wichtigen. Zum Beispiel können bezüglich der Kaolinstruktur durch die Kürze der Beschreibung beim Leser leicht Irrtümer entstehen. Referent würde hier etwa folgende Beschreibung vorschlagen: Si_4O_5-Netze werden einseitig – und zwar auf der Seite mit den freien

O-Tetraederecken — mit OH-Ionen aufgefüllt derart, daß diese Seite eine dichteste hexagonale Kugelschicht der Zusammensetzung $O_2(OH)$ formiert. Die Si_2O_5-Netze werden dadurch zur Zusammensetzung $O_3Si_2 \cdot O_2(OH)$ aufgefüllt. Auf diese dichteste hexagonale Kugelschicht wird eine weitere dichteste Kugelschicht von (OH)-Ionen gelagert wie in einer dichtesten Kugelpackung. Die Zusammensetzung wird dadurch $O_3Si_2 \cdot O_2(OH) \cdot (OH)_3$. Die negative Überschußladung dieses Schichtpaketes wird durch Al-Ionen kompensiert. Die Al-Ionen werden zwischen die beiden letztgenannten Kugelschichten gelagert, und zwar in oktaedrische Lücken mit der Koordinationszahl 6. Die Zusammensetzung einer Kaolinschicht wird dadurch zu $O_3Si \cdot O_2(OH) \cdot Al_2 \cdot (OH)_3$ oder in anderen üblichen Schreibweisen zu $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ bzw. $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Jedes Al ist oktaedrisch von vier OH- und zwei O-Ionen umgeben. — Vielleicht wäre auch bei der Erörterung des Glaszustandes eine ausführlichere Besprechung der Spannungsdoppelbrechung nützlich gewesen.

Die Reichhaltigkeit des Inhaltes kann nur stichwortartig angegeben werden. Allgemein sei dazu gesagt, daß man es als außerordentlich angenehm empfindet, daß jeweils vor Besprechung einer Eigenschaftsgruppe die wichtigsten und neuesten Meßmethoden besprochen und zum Teil mit Abbildungen erläutert werden. Das Werk gliedert sich folgendermaßen:

1. Hauptteil (Zustände der Silikate, 240 Seiten): Kristallisierter Zustand (60 Seiten); Schmelzflüssiger und glasiger Zustand (120 Seiten); Kolloider Zustand (50 Seiten).
2. Hauptteil (Thermochemie der Silikate 30 Seiten): Spezifische Wärme, Bildungs- und Reaktionswärme, Schmelz- und Umwandlungswärme, Nernstsches Wärmetheorem, Anomalien.
3. Hauptteil (Schmelzgleichgewichte in trokkenen Silikatsystemen, 160 Seiten): Allgemeines (50 Seiten) und spezielle Systeme (110 Seiten).
4. Hauptteil (Systeme aus Silikaten mit flüchtigen Stoffen, 120 Seiten): Unter anderem Reaktionen unter Druck, Hydrothermale Synthese, Verwitterung, Zeolithe und Permutite.
5. Hauptteil (Die technischen Silikatsysteme, 200 Seiten): Technische Gläser (60 Seiten); Technische Schlacken (15 Seiten); Keramische Massen (160 Seiten); Hydraulische Bindemittel (60 Seiten).

Schlagwortverzeichnis (16 Seiten) mit etwa 2000 Stichworten; Verzeichnis der behandelten Mineralien und Gesteine (5 Seiten) mit etwa 500 Namen; Verzeichnis der besprochenen speziellen Systeme (3 Seiten); Autorenverzeichnis (15 Seiten) mit etwa 3000 Namen. Im Text befinden sich etwa 5000—10000 Literaturangaben und 653 Abbildungen. F. Laves

---

R. Nitsche und G. Pfestorf, Prüfung und Bewertung elektrotechnischer Isolierstoffe. (Chemie und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen I.) Mit 190 Abb. im Text, 329 S. Springer-Verlag. Berlin 1940. Brosch. RM 33.—, geb. RM 34.80.

Das Buch gibt eine systematische Übersicht über die elektrotechnischen Isolierstoffe, ihre Prüfung und Bewertung und dürfte entsprechend der Absicht der Verfasser dem Vorschriftenbuch des VDE. über das gleiche Gebiet eine wertvolle Ergänzung sein. Denn die hier auftretenden Gesichtspunkte und Probleme sind so verschiedenartig und daher das Originalschrifttum so umfangreich und verstreut, daß eine systematische Darstellung neben dem Vorschriftenbuch notwendig wird. Naturgemäß mußte aus dem großen Material eine Auswahl getroffen werden, wobei vor allem die möglichst allgemein anwendbaren Prüfverfahren (mit Einschluß der wichtigsten ausländischen) berücksichtigt wurden, oder diejenigen, welchen die Verfasser eine weitere Verbreitung wünschen.

Nachdem in Teil I die technisch wichtigen Isolierstoffe, ihre Anwendungsformen und Beschreibungen kurz behandelt sind, geht der Hauptteil II auf die Prüfverfahren ein: A. Aufgaben und Grenzen der Prüfung; B. Chemische Zusammensetzung; C. Verarbeitung (Formgebung); D. Physikalisches und chemisches Verhalten (elektrische, mechanische, thermische, optische und chemische Prüfungen). Teil III (Bewertung) behandelt besonders die Typisierung und die amtliche Überwachung von Isolierpreßstoffen und enthält die wichtigen Eigenschaftstabellen für eine große Anzahl von Isolierstoffen und eine für die Praxis bestimmte Umrechnungstabelle für physikalische und technische Einheiten.

Die klare Darstellung und die gute Ausstattung werden mit dazu beitragen, daß das Buch dem Interessenten nicht nur ein notwendiger, sondern auch ein angenehmer Ratgeber sein wird.

E. Fischer

Nachrichten

Dozenturen: An der Universität Köln Dr. Heinrich Lange für Physik.

Gestorben: Der wissenschaftliche Assistent am Physikalischen Institut der Universität Greifswald Dr. Erwin Rieger (am 22. Juli 1941 in Afrika gefallen), der ord. Professor an der Staatlichen Akademie für Technik in Chemnitz Regierungsrat Dr. Alwin Goldberg, der a. o. Professor der organischen Chemie an der Universität Innsbruck Dr. Franz Hernler (im Osten gefallen).

Gesuche

Diplom-Ingenieur Technischer Physiker

29 Jahre, verh., mit ausgedehnten Erfahrungen über angewandte Atomphysik und technische Kernphysik, allgemeine theoretische u. Kreiselphysik sowie technische Thermodynamik, sucht verantwortungsvollen, selbständigen und ausbaufähigen Wirkungskreis (Ostmark und Süddeutschland werden bevorzugt). Zuschriften an den Verlag unter Kennziffer S. H. 179 erb.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.